

**COMBUSTIÓN DE METANO EN UN LECHO FLUIDIZADO DISCONTINUO
CON MINERALES BASADOS EN ÓXIDOS DE HIERRO Y MANGANESO COMO
TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO**

**ANDREA LIZETH MONTENEGRO ROSERO
MAIRA ALEJANDRA NARVÁEZ LEGARDA**



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2017

**COMBUSTIÓN DE METANO EN UN LECHO FLUIDIZADO DISCONTINUO
CON MINERALES BASADOS EN ÓXIDOS DE HIERRO Y MANGANESO COMO
TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO**

**ANDREA LIZETH MONTENEGRO ROSERO
MAIRA ALEJANDRA NARVÁEZ LEGARDA**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

DIRECTOR:

Ph.D. Carmen Rosa Forero Amórtegui,



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2017

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	9
2. MARCO TEÓRICO.....	13
2.1 Antecedentes.....	13
2.2 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion).....	20
2.3 Transportadores sólidos de oxígeno (TSO)	22
2.4 CLC en un reactor de lecho fluidizado discontinuo (LFd)	23
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	28
1.1. Minerales estudiados.....	28
1.2. Procedimiento experimental	28
1.2.1. Cálculo de los flujos volumétricos de reducción, purga y oxidación	29
1.2.2. Pruebas multiciclo en el reactor LFd.....	30
1.3. Tratamiento de datos.....	34
1.4. Propiedades de velocidad de atrición y aglomeración de los minerales	36
1.5. Caracterización de los minerales antes y después de su uso.....	36
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	38
4.1 Efecto de la temperatura de operación en los minerales empleados como TSO ...	38
4.1.1. FEMA011	40
4.1.2. OXMN010.....	45
4.2 Velocidad de atrición y vida media	50
4.3 Aglomeración.....	54
4.4 Caracterización de los minerales	55
4.4.1. Análisis por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX)	55
4.4.2. Microscopía electrónica de barrido SEM	58
4.4.3. Área superficial mediante análisis BET	61
5. RECOMENDACIONES	65
REFERENCIAS	66

ÍNDICE DE TABLA

Tabla 1. Punto de fusión para los compuestos presentes en los minerales estudiados.....	22
Tabla 2. Minerales estudiados.	28
Tabla 3. Concentración de entrada de los gases CH ₄ , O ₂ y N ₂ en cada periodo de reacción.	29
Tabla 4. Velocidad mínima de fluidización por cada mineral y periodo de reacción a 750 °C	29
Tabla 5. Flujos volumétricos de entrada por cada mineral y periodo a 750°C.	29
Tabla 6. Tiempo de operación por cada periodo en las pruebas experimentales multiciclo.	33
Tabla 7. Diseño experimental.	34
Tabla 8. Reacciones de reducción y oxidación para los minerales FEMA011 y OXMN010 (Arango & Vázquez, 2016).	36
Tabla 9. Caracterización de las muestras frescas mediante análisis DRX, SEM Y BET.....	37
Tabla 10. Desviaciones en los balances de hidrógeno y carbono en el sistema Lfd para el mineral FEMA011.	44
Tabla 11. Desviación en los balances de hidrógeno y carbono en el sistema Lfd para el mineral OXMN010.	50
Tabla 12. Vida media de las partículas de los minerales FEMA011 y OXMN010 para las temperaturas de operación en LFD usando CH ₄ (20%) como combustible.	53
Tabla 13. Caída de presión promedio en Lfd durante 30 ciclos de reacción para cada mineral y temperatura de operación.	54
Tabla 14. Fases cristalinas detectadas mediante análisis DRX en las muestras fresca, reducidas y oxidadas de FEMA011 a las temperaturas de operación.	55
Tabla 15. Composición elemental mediante análisis FRX para el mineral FEMA011.....	56
Tabla 16. Fases cristalinas detectadas mediante análisis DRX en las muestras fresca, reducidas y oxidadas de OXMN010 a las temperaturas de operación.	57
Tabla 17. Composición elemental mediante análisis FRX para el mineral OXMN010.....	58
Tabla 18. Micrografías SEM para las muestras frescas y reducidas (20% de CH ₄) del mineral FEMA011 a las temperaturas de operación, 50 magnificaciones (izquierda) y 3000 magnificaciones (derecha).	59
Tabla 19. Micrografías SEM para las muestras frescas y reducidas (20% de CH ₄) del mineral OXMN010 a las temperaturas de operación, 200 magnificaciones (izquierda) y 3000 magnificaciones (derecha).	60
Tabla 20. Área superficial para las muestras frescas y reducidas de los minerales FEMA011 y OXMN010 a las temperaturas de operación.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Emisiones de CO ₂ por sector productivo (IPCC, 2015).	9
Figura 2. Sistemas de captura de CO ₂ y combustión convencional, Prieto (2010).	10
Figura 3. Esquema del proceso CLC, (Forero, 2010).	21
Figura 4. Fluidización mínima y fluidización homogénea en un reactor LFd (Kunii & levenspiel,1991).	24
Figura 5. Esquema del sistema LFd (parte 1) (Instructivo, Instalación y Operación del Lecho fluidizado discontinuo,2016)	26
Figura 6. Esquema del sistema de LFd (parte 2) (Instructivo, Instalación y Operación del Lecho fluidizado discontinuo, 2016)	27
Figura 7. Montaje experimental del sistema de alimentación de gases al LFd.	30
Figura 8. Reactor LFd y horno para el sistema CLC.	31
Figura 9. Sistema de acondicionamiento y análisis de gases.	31
Figura 10. Distribución de productos gaseosos medida y corregida durante la reducción y oxidación en LFd. (Forero, 2011).	34
Figura 11. Conversión de los minerales FEMA011 y OXMN010 durante 100 s de reducción con CH ₄ (20%) en los ciclos 1, 15 y 30 a las temperaturas de 750°C (a y d), 850°C (b y e) y 950°C (c y f).	39
Figura 12. Distribución de productos gaseosos FEMA011 durante la reducción con CH ₄ (20%, 100s.) y oxidación con aire (100 s.) 750, 850 y 950°C.	41
Figura 13. Eficacia de combustión del CH ₄ (20%) durante 100 s. de reducción del mineral FEMA011 a las temperaturas de operación.	42
Figura 14. Conversión del mineral FEMA011 durante 100 s de reducción con CH ₄ (20%).	43
Figura 15. Distribución de productos gaseosos OXMN010 durante la reducción con CH ₄ (20%, 100 s.) y oxidación con aire (200 s.) a 750, 850 y 950°C.	46
Figura 16. Eficacia de combustión del CH ₄ (20%) durante 100 s. de reducción del mineral OXMN010 a las temperaturas de operación.	47
Figura 17. Conversión del mineral OXMN010 durante 100 s de reducción con CH ₄ (20%vol).	48
Figura 18. Efecto de la temperatura de operación sobre la velocidad de atrición con respecto al tiempo del mineral FEMA011 durante 3,7 h de operación (30 ciclos) con CH ₄ (20%vol).	51
Figura 19. Efecto de la temperatura de operación sobre la velocidad de atrición con respecto al tiempo del mineral OXMN010 durante 4,5 h de operación (30 ciclos) con CH ₄ (20%).	52

NOMENCLATURA

<i>A</i>	Velocidad de atrición (%p/h) definida en la ecuación 5
<i>Ar</i>	Número de Arquímedes definido en la ecuación 9
<i>A₂SiO₄</i>	Olivino
<i>BET</i>	Brunauer, Emmet y Teller
<i>CH₄</i>	Metano
<i>C_{ent}</i>	Concentración de entrada
<i>CAC</i>	Captura y almacenamiento de CO ₂
<i>CLC</i>	Combustión con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion)
<i>CO</i>	Monóxido de carbono
<i>CO₂</i>	Dióxido de carbono
<i>CuO</i>	Monóxido de cobre
<i>d_p</i>	Diámetro de partícula del TSO (μm)
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction)
<i>Fe</i>	Hierro
<i>FeO</i>	Wustita
<i>Fe₂O₃</i>	Hematita
<i>Fe₃O₄</i>	Magnetita
<i>FeTiO₃</i>	Ilmenita
<i>F_{e,R}</i>	Flujo molar de la corriente de gases a la entrada del LFd en la reducción (mol s ⁻¹)
<i>F_{s,R}</i>	Flujo molar de la corriente de gases a la salida del LFd en la reducción (mol s ⁻¹)
<i>LOI</i>	Material inquemado (Loss On Ignition)
<i>LFd</i>	Lecho fluidizado discontinuo
<i>m</i>	Masa en un instante de tiempo (t)
<i>m_f</i>	Masa de partículas sólidas recuperadas en los filtros(g)
<i>m_t</i>	Masa total de sólidos alimentada al proceso(g)
<i>m_{ox}</i>	Masa del mineral oxidado (g)
<i>m_{red}</i>	Masa del mineral reducido (g)
<i>Me</i>	Metal
<i>Me_yO_x</i>	Óxido metálico
<i>Me_yO_{x-1}</i>	Óxido metálico reducido
<i>Mn</i>	Manganeso
<i>Mn₂O₃</i>	Trióxido de dimanganeso
<i>MnSiO₃</i>	Rodonita
<i>Mn₇SiO₁₂</i>	Braunita
<i>NiO</i>	Monóxido de níquel

$N_{0,TSO}$	Cantidad molar de oxígeno activo en el TSO (mol), definida en la ecuación 14
NO_x	Óxidos de nitrógeno
Q_{ox}	Flujo volumétrico de entrada en la oxidación (l/h)
Q_p	Flujo volumétrico de entrada en la purga (l/h)
Q_r	Flujo volumétrico en la reducción (l/h)
$r_{o,r}(t)$	Cantidad de oxígeno transferido desde el TSO hacia el gas combustible en función del tiempo de reducción, definida en la ecuación 12
Re_{mf}	Número de Reynolds mínimo para la fluidización definido en la ecuación 8.
$R_{O,TSO}$	Capacidad de transporte de oxígeno (%p) definida en la ecuación 4.
$R_{max,TSO}$	Capacidad de transporte de oxígeno del óxido metálico puro (%)
A_t	Área transversal del LFD (cm ²)
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)
t_p	Tiempo del periodo de purga (s)
t_r	Tiempo del periodo de reducción (s)
t_{r1}	Tiempo de combustión completa (s)
t_{r2}	Tiempo de combustión incompleta (s)
t_{ox}	Tiempo de periodo de oxidación
TSO	Transportador sólido de oxígeno
u_{mf}	Velocidad mínima de fluidización (cm/s) definida en la ecuación 7
u_f	Velocidad de operación (cm/s) definida en la ecuación 10
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
X_i	Fracción molar del gas i
X_{MeO}	Fracción del óxido metálico
$X_{TSO}(t)$	Conversión del TSO en el lecho durante el tiempo de reducción (%), definida en la ecuación 13
ΔH_c	Energía total de combustión
ΔH_2	Entalpía de reacción en el reactor de oxidación
ΔH_1	Entalpía de reacción en el reactor de reducción
Δt	Tiempo en que se recolectan las partículas en los filtros(s)
ρ_s	Densidad del gas empleado (Kg/m ³)
ρ_s	Densidad del TSO (Kg/m ³)
μm	Micrómetro
μ_g	Viscosidad del gas empleado (Kg.m ⁻¹ s ⁻¹)
η_c	Eficacia de combustión o conversión del combustible(%) definida en la ecuación 11
%p	Porcentaje peso a peso

RESUMEN

La combustión con transportadores sólidos de oxígeno CLC es una tecnología que utiliza óxidos metálicos capaces de aportar oxígeno en la combustión, produciendo una corriente concentrada de CO_2 y H_2O fácil de separar para su captura. Esta tecnología consta de un reactor de oxidación (RO) y otro de reducción (RR). Se realizó el estudio de minerales a base de Fe y Mn en un reactor de lecho fluidizado con el fin de identificar si son viables como TSO en la tecnología CLC, exponiéndolos a 30 ciclos de reducción-oxidación utilizando CH_4 (20 %vol diluido en N_2) como gas reductor y aire como gas oxidante a 750, 850 y 950°C. Se estudió el comportamiento de los minerales con respecto a los productos gaseosos de las reacciones, eficacia de combustión, deposición de carbono, conversión del mineral durante la reducción, velocidad de atrición, aglomeración y su caracterización antes y después de los experimentos multiciclo.

En los experimentos multiciclo el CH_4 no reaccionó por completo a las tres temperaturas de operación, obteniendo la eficacia de combustión más alta de 81% a 950°C y 72% a 850°C para FEMA011 y OXMN010 respectivamente. La conversión de reducción mas alta fue 16% a 950°C para FEMA011 y 28% a 850°C para OXMN010. La velocidad de atrición con respecto al tiempo presentó un comportamiento similar a las tres temperaturas, 0,09, 0,05 y 0,08 %p/h a 750, 850 y 950°C para FEMA011; así como 0,02, 2E-3 y 7E-3 %p/h a 750, 850 y 950 °C para OXMN010. Las muestras usadas de los minerales no presentaron una variación de tamaño o forma importante con respecto a las frescas, pero se evidencia que sufrieron desgaste, característica que fue más evidente conforme se incrementó la temperatura. La deposición de carbono fue baja para la FEMA011 a las tres temperaturas y el OXMN010 a 950°C lo afectó su reactividad y se presentó una leve aglomeración para el OXMN010 a 950°C. Se concluye que sólo el mineral OXMN010 es un TSO viable para la tecnología CLC y se recomienda realizar un tratamiento previo de impregnación a la FEMA011 para mejorar su comportamiento en LFD.

Palabras Claves: Combustión con transportadores sólidos de oxígeno, óxidos de hierro, óxidos de manganeso, conversión del sólido durante la reducción, atrición, deposición de carbono, aglomeración.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el 80% de la energía se genera a partir de combustibles fósiles debido al creciente desarrollo industrial (International Energy Agency (IEA), 2014), provocando el incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los GEI de mayor repercusión en el calentamiento global, debido a su tiempo de permanencia en la atmósfera y su relación con el aumento del forzamiento radiativo, fenómeno que ha adquirido mayor impacto en los últimos diez años (Organización Meteorológica Mundial, 2014). La concentración de CO_2 en la atmósfera fue de 270 ppm antes de la revolución industrial a mediados del siglo XVIII y alcanzó los 400,47 ppm en 2016 (Earth System Research Laboratory, 2016), es decir que se ha dado un aumento del 40% desde la era preindustrial. En la figura 1 se muestra las emisiones de CO_2 por sectores a nivel mundial, donde el 59% corresponde a la generación de electricidad y calor y el 7 % al sector industrial.

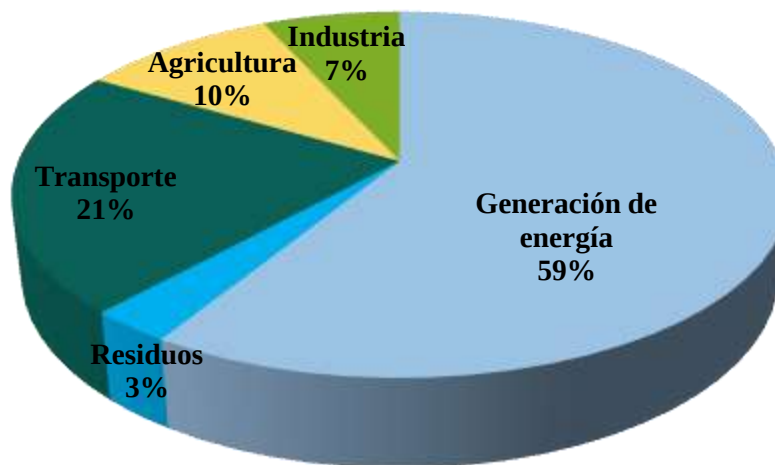


Figura 1. Emisiones de CO_2 por sector productivo (IPCC, 2015).

Es inequívoca la evidencia de la estrecha relación entre el aumento de las emisiones de CO_2 y el aumento de la temperatura de la superficie terrestre, que ha desatado las problemáticas ambiental, económica y social actuales, por ende se ha iniciado la búsqueda de tecnologías

que permitan mitigar y/o controlar las emisiones de CO₂ tales como, fuentes con menor contenido de carbono, uso de energías renovables, eficiencia energética en los procesos y las tecnologías de Captura y Almacenamiento de CO₂ (CAC). En cuanto al sector de generación de electricidad y calor se refiere, las tecnologías CAC se pueden agrupar en tres categorías de acuerdo al sitio de captura: pre-combustión, post-combustión y oxidcombustión. En la captura post-combustión el CO₂ se captura en los humos de combustión y para su separación se utiliza absorción química, adsorción, membranas, etc. La captura de CO₂ mediante pre-combustión se utiliza en la producción de hidrógeno, el combustible sometido a gasificación o reformado produce una mezcla de CO e hidrógeno (gas de síntesis); la composición del gas de síntesis se modifica mediante la reacción de intercambio en un segundo reactor donde se produce hidrógeno adicional y CO₂, el hidrógeno se utiliza para la producción de electricidad y el CO₂ concentrado se captura. En la captura de CO₂ en oxidcombustión el combustible reacciona con oxígeno puro en lugar de aire produciendo concentraciones mayores al 80%vol de CO₂. (Forero, 2010). En la figura 2 se observa las etapas de las tres tecnologías descritas y la combustión convencional en los procesos industriales.

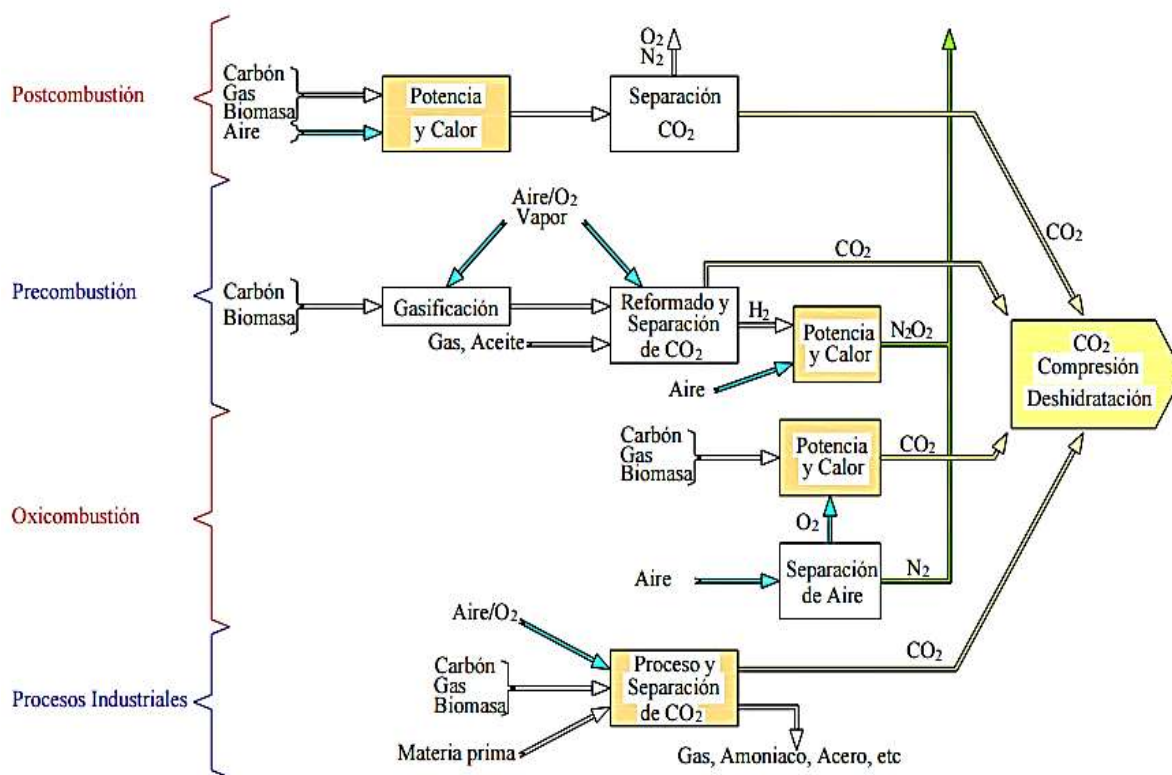


Figura 2. Sistemas de captura de CO₂ y combustión convencional, Prieto (2010).

Las tecnologías descritas requieren un proceso de separación que significa un consumo adicional de energía, es decir que se disminuye la eficiencia energética de la planta porque aumentan los costos tanto en la generación de electricidad como en el consumo de combustibles. Frente a esta dificultad se estudia una nueva tecnología de captura de CO₂ denominada combustión indirecta con transporte de oxígeno (Chemical Looping Combustion- CLC) que emplea un transportador sólido de oxígeno (TSO) encargado de transferir oxígeno al combustible, es decir que la combustión se da sin contacto con aire. Los productos de la reacción son CO₂ gaseoso y vapor de agua, esto facilita la separación del CO₂ para su posterior captura y almacenamiento. CLC es una opción favorable porque además no presenta penalización energética como las demás tecnologías CAC ((IPCC), 2005)

Inicialmente en CLC se investigaron TSO sintéticos basados en óxidos de Cu, Co, Fe, Mn, y Ni, sin embargo como alternativa al alto costo de su síntesis, se comenzó a estudiar minerales de bajo costo que puedan adoptarse como posibles TSO. La Universidad del Valle junto con la Unión Temporal Incombustión ha identificado y caracterizado minerales del Suroccidente Colombiano en el proyecto macro denominado “Combustión con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno (CLC)” que comprende 4 fases: caracterización inicial del mineral, evaluación de su reactividad mediante técnicas termogravimétricas (TGA), comportamiento en un reactor de lecho fluidizado discontinuo (LFd) y finalmente el comportamiento del mismo en una planta piloto en continuo. Se realizaron las dos primeras fases con 11 minerales basados en cromita, óxidos de hierro y óxidos de manganeso de diferentes procedencias (González & Parra, 2015; Herrera, 2015; Mejía & Jaramillo, 2015; Vargas & Vargas, 2016). Dos de estos minerales, el primero basado en óxido de manganeso (OXMN010) que es subproducto de la explotación de manganeso en el departamento de Nariño y el segundo basado en óxido de hierro (FEMA011) extraído en el Departamento del Cauca, mostraron un buen desempeño en el análisis TGA con respecto a su capacidad de transporte de oxígeno y reactividad con metano (Arango & Vásquez, 2016)) siendo los mejores candidatos para continuar en la tercera fase del proyecto.

En la presente investigación se evaluaron los minerales OXMN010 Y FEMA011 en un reactor LFd usando metano como combustible, para conocer la distribución de los productos

gaseosos de la reacciones, determinar la conversión de los minerales durante la reducción, analizar las propiedades de atrición, aglomeración, estructura y composición después de su uso para finalmente determinar si son TSO viables para el proceso CLC.

2. MARCO TEÓRICO

En esta sección se mencionan los antecedentes de la tecnología CLC y su funcionamiento, el concepto de TSO, las características de los TSO basados en Fe y Mn y el funcionamiento del reactor de lecho fluidizado usado en CLC.

2.1 Antecedentes

CLC es una de las tecnologías más influyentes en la captura y almacenamiento de CO₂, y la más prometedora para el control de emisiones de CO₂, que ha motivado a múltiples centros de investigación en el mundo a realizar estudios en esta área, iniciando con los estudios que dieron paso a este proceso como se enlista a continuación:

- Ledwis y Gilliland (1954) en su patente “Producción de CO₂ puro”, encontraron que al poner en contacto un combustible con un óxido de cobre a altas temperaturas ocurría una combustión que producía únicamente CO₂ y H₂O, dicho proceso es similar a lo que hoy se conoce como CLC.
- Más tarde Richter & Knoche (1983) desarrollaron una investigación sobre eficiencia térmica para combustibles fósiles, estudiaron la combustión sin aire reemplazándolo con óxidos metálicos a los que denominaron transportadores de oxígeno, y determinaron que el proceso fue térmicamente más eficiente.
- Ishida, Zheng, & Akehata (1987) plantearon un sistema denominado CLCS (Chemical Looping Combustion System) como posible medida para reducir la pérdida de exergía causada en la generación de energía térmica con gas.
- Posteriormente, Ishida & Jin (1994) proponen la captura de CO₂ con materiales basados en óxidos de hierro y níquel para la generación de energía concluyendo que estos permitían recuperar una corriente de CO₂ concentrada para facilitar su posterior compresión y captura.
- Lyngfelt, Kronberger & Adanez (2005) estudiaron partículas basadas en óxidos activos de Ni como transportadores de oxígeno y diferentes materiales como soportes para observar su desempeño en una unidad prototipo de 10 kW durante más de 100 horas en el programa de investigación sobre el desarrollo de CLC llamado “GRACE”,

donde reportaron conversión del combustible de 99,50%, velocidad de atrición de 0,0023%p/h y vida media de 40000 horas a temperaturas entre 900 y 1000°C.

- Cho, Mattisson, & Lyngfelt (2005) realizaron experimentos en un reactor de lecho fluidizado con materiales basados en Ni y óxidos de hierro usando CH_4 como combustible, encontrando que no hubo deposición de carbono sobre el material a base de óxido de hierro y baja deposición para el óxido de níquel
- Cho & Mattinson (2006) investigaron la defluidización de partículas de Ni, Fe y Mn como TSO para comprender la presencia de la aglomeración en el proceso CLC. Realizaron experimentos multiciclo en un reactor de lecho fluidizado a 950°C encontrando que las partículas de níquel presentan defluidización pero esto no implica riesgos de aglomeración, además no se presentó deposición de carbono. En partículas de hierro no se presenta defluidización mientras esta contenga un alto contenido de oxígeno, y se presentó deposición de carbono. Para las partículas de manganeso no se presentó defluidización, pero si deposición de carbono.
- En la tecnología CLC se han realizado varios estudios con materiales sintéticos basados en Ni y Cu, entre estos se encuentran: (Adánez et al., 2006) quienes presentaron la primera unidad de 10 kW operando 200 horas con transportadores de Cu sobre alúmina obteniendo combustión completa de CH_4 a 800 °C, velocidad de atrición 0,04 %p/h en 100 horas y no se presentó aglomeración ni deposición de carbono. Johansson et al. (2006) estudiaron TSO basados en Ni con gas natural en dos reactores de lecho fluidizado interconectados, obteniendo conversión de 99% del gas combustible. Forero et al. (2011) realizaron la evaluación de TSO basados en CuO y NiO en una unidad de 500 kW con CH_4 y gas de síntesis, obteniendo combustión completa de CH_4 con el transportador de Cu y 99,5% para el de Ni, sin problemas de aglomeración ni atrición, concluyendo que son buenos transportadores. Gayán et al. (2011) estudiaron TSO basados en Cu soportados con $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ obteniendo conversión completa del combustible, sin problemas de aglomeración y baja velocidad de atrición de 0,04 %p/h en 67 horas de operación.

Los transportadores sólidos de oxígeno basados en hierro han sido objeto de diferentes estudios desde el inicio de esta tecnología porque son candidatos muy atractivos por su bajo costo y que son amigables con el medio ambiente (Adanez et al., 2012). Se han realizado los siguientes estudios con TSO sintéticos basados en óxidos de hierro:

- Debido a sus diferentes estados de oxidación, se puede dar la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , FeO o Fe , pero no es posible termodinámicamente a estos dos últimos; por lo tanto si esto ocurre, se obtienen grandes cantidades de CO y H_2 , lo que disminuye la pureza del CO_2 . Además Cho & Mattisson (2006) reportan defluidización del lecho después de largos períodos de reducción, con tendencia a la aglomeración.
- En su preparación sintética se han trabajado composiciones del óxido metálico entre 20 y 100% en peso de óxido metálico, siendo recomendadas concentraciones mayores a 60% debido a su baja capacidad de transporte de oxígeno y no menores a 10% debido a limitaciones físicas de la partícula para su circulación en el lecho (Abad et al. 2007)
- En múltiples estudios se ha utilizado una gran gama de soportes para este, principalmente Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , SiO_2 , TiO_2 , Zr , encontrando en general reactividades altas, destacando que el primer soporte mencionado atribuye un efecto positivo en la capacidad de transporte de oxígeno, al contrario el SiO_2 lleva a la formación de silicatos no reactivos en el proceso (Adanez et al., 2012).
- Abad et al. (2007) realizaron el estudio de un óxido de hierro en una unidad continua de dos lechos fluidizados interconectados con CH_4 y gas de síntesis, encontrando conversión de 99% para el gas de síntesis y de 94% para el metano sin aglomeración o desgaste significativo.
- Galinsky et al. (2015) estudiaron la reactividad del óxido de hierro como un posible TSO con tres soportes cerámicos, entre estos se encuentra el TSO soportado por perovskita con el cual se reportan tasas de conversión de 80%/min para alcanzar la conversión de 33% del TSO en la reducción de Fe_2O_3 a FeO utilizando CH_4 que se mantiene estable durante 50 ciclos de operación.

Los transportadores sólidos de oxígeno basados en manganeso han sido objeto de diferentes estudios por su bajo costo y porque no presentan problemas de toxicidad para el medio ambiente. Su capacidad de transporte de oxígeno es alta en comparación con la de los materiales de hierro (Adanez et al., 2012) y su reactividad con el gas de síntesis es mayor que con metano (Johansson et al., 2006). A continuación se mencionan diferentes estudios realizados con TSO sintéticos basados en óxidos de manganeso:

- Poseen varios estados de oxidación, donde el componente más oxidado MnO_2 se descompone a 500 °C, pero en el caso de Mn_2O_3 es estable a temperaturas menores a 900 °C (Stobbe et al., 1999).
- El óxido de manganeso puro presenta baja reactividad con metano, por eso se han estudiado diferentes materiales como soporte como ZrO_2 con el cual se obtuvo buena reactividad y estabilidad (Johansson et al., 2006).
- Una destacable operación de partículas basadas en Mn fue realizada por Abad et al. (2006), quienes evaluaron un óxido de manganeso soportado sobre ZrO_2 , estabilizado con Mg en una unidad en continuo de 300 W, obteniendo conversión entre 88 y 99% para el gas natural, reportan un desgaste insignificante con una velocidad de atrición de 0,038 %p/h de las partículas durante las 70 horas de operación, además no se presentó aglomeración.

Anteriormente se mencionaron estudios referentes a TSO sintéticos, sin embargo frente a su alto costo debido a la preparación y teniendo en cuenta que, durante los procesos de gasificación y/o combustión de sólidos, se produce la pérdida de las partículas del TSO en las cenizas resultantes en dichos procesos, surge la necesidad de encontrar nuevos materiales de bajo costo y amigables con el medioambiente tales como minerales o residuos industriales, en ese sentido se han desarrollado los siguientes estudios con minerales basados en óxidos de Fe y Mn:

- Lyngfelt, Leckner, & Mattisson (2001) estudiaron minerales como la ilmenita, un mineral de Fe y otro de Mn, en una unidad continua de 10 kW utilizando combustibles sólidos reportando una reactividad de 9%/min y 3%/min para la oxidación y reducción respectivamente, valores que son adecuados con respecto a datos experimentales concluyendo que el proceso con estas partículas puede ser factible.

- Leion, Mattisson, & Lyngfelt (2009) trabajaron con materiales de bajo costo basados en Fe y Mn que presentaron reactividad con el CH₄, siendo posibles candidatos para CLC con combustibles gaseosos. Reportan además que los minerales basados en Mn tienen poca estabilidad mecánica y problemas de defluidización. Concluyen que la mitad de los minerales de Fe y uno solo de Mn podrían ser adecuados para la tecnología CLC con combustibles sólidos.
- Jerndal et al. (2011) estudiaron materiales de bajo costo basados en Fe como transportadores de oxígeno en un lecho fluidizado con gas de síntesis a 950°C, obteniendo conversiones del 40% al 80% de CO a CO₂ y entre 90 a 96% para el H₂, además reportan que un material con contenido adicional de Ni y Mn presentó la mayor conversión del combustible y no se presentó aglomeración para ninguno de los materiales.
- Fossdal et al. (2011) calcularon la capacidad de transporte de materiales de bajo costo basados en Fe y Mn en una balanza termogravimétrica encontrando que son materiales muy prometedores para adoptarse en la tecnología CLC, especialmente un mineral a base de Mn con una capacidad de 4.90 %p/h y una cinética rápida de 1.20×10^{-3} a 1000°C con CH₄ como combustible.
- Arjmand et al. (2014) evaluaron el comportamiento de minerales de Mn como posibles TSO con CH₄ en un reactor de lecho fluidizado, reportan que la reactividad aumenta con la temperatura pero no es capaz de convertir el combustible en su totalidad. Un mineral eslovaco presenta la reactividad más alta a 950°C con valores entre 0,5 y 0,9 en función de la conversión del mineral.
- Sundqvist et al. (2015) estudiaron minerales de Mn con CH₄ en un reactor LFd. Entre los diferentes materiales, se reporta conversión del combustible entre 5 y 80%, teniendo la más alta para el mineral Gloria con un 80 % a 1000°C. En general presentaron bajas velocidades de atrición entre 2,20 y 8,40 %p/h.
- Pans et al. (2015) evaluaron el desempeño de un mineral de Fe con con gas de síntesis y CH₄ encontrando la menor reactividad con este último, con conversiones del metano de aproximadamente 50 %. Se resalta que no ocurrió desgaste ni defluidización del TSO, se obtuvo una velocidad baja de atrición de 0,05 %p/h permaneciendo constante durante 20 horas.

- Larring et al. (2015) estudiaron la capacidad de oxígeno y la cinética un mineral de bajo costo a base de manganeso proveniente de la industria minera de Sinaí mediante experimentos multiciclo redox con hidrógeno y metano. Se reporta una capacidad de transporte de oxígeno de 4%p/h del mineral.
- Mei et. al (2015) estudiaron minerales de Mn de Sudáfrica, Gabon y Brasil en un reactor de lecho fluidizado discontinuo a 950°C utilizando una mezcla de gas reductor de 25% CH₄, 10% H₂O y N₂. Se destacan el mineral de Sudafrica, dos minerales de Gabon y uno de Brasil que presentan capacidades de transporte de oxígeno en TGA de 4,70, 5,0, 5,80 y 5,20 %p/h respectivamente. El mineral de Sudáfrica reporta conversión del sólido entre 60 y 80% en 35 horas de operación y no presentó problemas de desfluidización o aglomeración. El comportamiento con respecto a la atrición en los ciclos fue bueno en general para todos los minerales estudiados, destacando al mineral de Sudáfrica con valores entre 0,05 y 0,06 %p/h.
- Haider et al. (2016) investigaron posibles mejoras en las propiedades químicas y mecánicas de un mineral de manganeso brasileño. El Estudio se realizó en un reactor de lecho fluidizado obteniendo conversiones de metano de 40%. En general, reportan que la impregnación afectó positivamente las propiedades del mineral.
- Sundqvist et al. (2017) estudiaron minerales de manganeso en LFd que poseen cationes de Fe, Si y Ca, en LFd, reportan conversión del combustible entre 5 a 50% y velocidad de atrición entre 0,01 y 8,50 %p/h a 950°C usando CH₄ como combustible.
- Su et al. (2017) estudiaron la cinética de un mineral de hematita en una balanza termogravimétrica (TGA), los resultados fueron energía de activación de 110,75 kJ / mol y el orden de reacción de 1,50.

Dentro del macro - proyecto “Combustión con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion) de la Universidad del Valle con la Unión temporal Incombustion se han realizado los siguientes estudios con materiales de bajo costo de diferentes partes del país como posibles TSO en el proceso CLC:

- Herrera (2015) realizó la caracterización de minerales como posibles TSO de bajo costo y encontró que algunos de los minerales estudiados presentaban óxidos de hierro y manganeso.
- Gonzáles & Parra (2015) evaluaron la reactividad de minerales basados principalmente en cromita, hierro y manganeso mediante análisis termogravimétrico, concluyendo que las muestras FEMA004, CRSI003 100-300μm, CRSI003 300-500μm y OXMN009 300- 500μm son candidatos como TSO, reportando reactividad de las muestras de 15,43%, 8,99%, 3.96% y 5.78% respectivamente. Además, las conversiones más altas de las muestras en las reacciones de oxidación y reducción fueron para las muestras FEMA004 y OXMN009 (300-500μm), con valores del 90% y 80% respectivamente.
- Mejía & Jaramillo (2015) estudiaron los minerales ilmenita (FeTiO_3) y olivino (Al_2SiO_4) mediante análisis termogravimétrico. La ilmenita presentó una capacidad de transporte de 13,30%, y conversión en reducción y oxidación mayor al 100% para la temperatura de 950°C, siendo el candidato más viable como posible TSO en comparación con el olivino que arrojó una capacidad de transporte de 0,10% con conversiones en reducción cercanas al 0% mientras en oxidación fueron del orden de 40%.
- Vargas & Vargas (2015) determinaron los parámetros cinéticos de la reducción para minerales basados en óxidos de hierro (FEMA004 y FEMA005), manganeso (OXMN009) y cromita (CRSI003). Además, determinaron la curva de conversión de los posibles TSO para la reacción de reducción, por medio del análisis termogravimétrico. Reportan que las conversiones más altas fueron para las muestras CRSI003 y OXMN009, con valores de 60 y 50% respectivamente, la muestra FEMA004 presentó una conversión de 30% y la muestra FEMA005 presentó la menor conversión con un valor de 20%.
- Arango & Vásquez (2016) determinaron los parámetros cinéticos de la reducción para minerales basados en óxido de hierro (FEMA011) y manganeso (OXMN010). para la muestra OXMN010 el orden de reacción fue $n=1,41$ y la energía de activación 103,64 kJmol^{-1} y para la muestra FEMA011 el orden de reacción $n=0,56$ y energía de activación 66,49 kJmol^{-1} . También determinaron la capacidad de transporte de

oxígeno obteniendo 7,74% para la FEMA011 y 3,30% para el OXMN010, pero en términos de conversión encontraron que el OXMN010 a pesar de tener una capacidad de transporte de oxígeno menor presentó conversiones de hasta 90% en 150 segundos, tiempo en el cual la FEMA011 presentó conversiones inferiores al 50%.

Entre los minerales estudiados dentro del macroproyecto de la Universidad del Valle con la Unión temporal Incombustion se destacan los minerales basados en óxidos de hierro (FEMA011) y manganeso (OXMN010) por los resultados obtenidos en la caracterización realizada por Herrera (2015) y en el estudio de Arango & Vásquez (2016) que concluyen que estos minerales son posibles candidatos como TSO en la tecnología CLC. Por lo tanto en el presente estudio se evaluarán en un reactor LFd usando metano como combustible para someterlos a condiciones más reales y conocer la distribución de los productos, su comportamiento frente a la conversión de los minerales durante la reducción, la deposición de carbono, la aglomeración, la velocidad de atrición y la variación de sus propiedades después de su uso.

2.2 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno (Chemical Looping Combustion)

La tecnología CLC involucra la transferencia de oxígeno hacia el combustible mediante un transportador sólido de oxígeno (TSO) que reemplaza al aire en la combustión, generando una corriente de producto con mayor concentración de CO_2 . Ésta es la principal diferencia con la combustión convencional. El TSO es la fuente de oxígeno del proceso, está compuesto por un óxido metálico y una fase inerte. El óxido metálico está representado por Me_xO_y , donde Me_x corresponde al metal y O_y al óxido que es la fase activa. La fase inerte actúa como soporte para incrementar el área de reacción y la resistencia mecánica del TSO.

El proceso CLC se puede dividir en dos etapas mediante dos reactores interconectados. El primero es un reactor de oxidación química y el segundo un reactor de reducción química. El esquema del proceso se puede observar en la figura 3. En el reactor de reducción el óxido metálico Me_xO_y se reduce a $\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$ cuando entra en contacto con el combustible mediante la reacción de la ecuación 1. Los productos de la reacción son una corriente de CO_2 gaseoso y vapor de agua. Estos gases se separan por condensación para obtener una corriente pura de

CO₂ gaseoso para su compresión, transporte y almacenamiento. Posteriormente el óxido metálico reducido, que ha cedido parte de su oxígeno, se regenera en el reactor de oxidación al entrar en contacto con el oxígeno del aire mediante la reacción de la ecuación 2; De este modo el óxido metálico puede iniciar un nuevo ciclo de reducción-oxidación. Una corriente de aire concentrada en nitrógeno es el producto de esta última reacción que puede ser liberada a la atmósfera porque está libre de CO₂ y óxidos de nitrógeno (NO_x). Los NO_x no se producen en CLC porque la temperatura de reacción es menor a 950°C comparada con la combustión convencional entre 1200-1300°C.(Dueso, 2012).

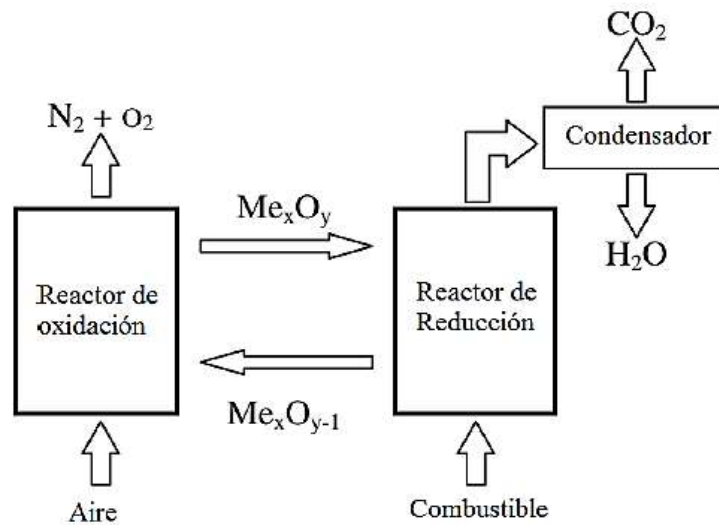
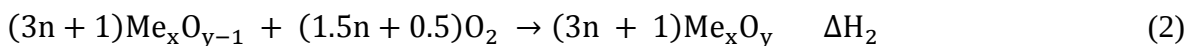
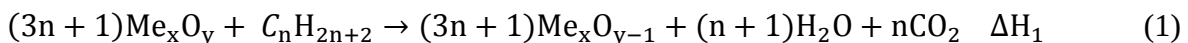
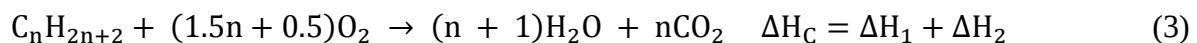


Figura 3. Esquema del proceso CLC, (Forero, 2010).



La reacción de reducción puede ser endotérmica o exotérmica de acuerdo al óxido metálico empleado mientras la reacción de oxidación siempre es exotérmica independientemente del óxido metálico (Forero, 2010). En la tecnología CLC, la energía total del sistema ΔH_C definida como la suma de las entalpías de reacción en cada reactor (ΔH_1 y ΔH_2), es equivalente a la energía total que se produce en la combustión convencional o directa (ecuación 3).



2.3 Transportadores sólidos de oxígeno (TSO)

El éxito del proceso CLC radica en la elección del TSO que debe cumplir con ciertas características tales como alta conversión del combustible a CO₂ y H₂O, reactividad elevada con el combustible que pueda mantenerse a través de ciclos sucesivos, alta capacidad de transporte de oxígeno, resistencia a la atrición, a la aglomeración y a la deposición de carbono (Forero, 2010) . Otras características son el punto de fusión como factor de diseño, la toxicidad y el bajo costo del TSO.

El punto de fusión indica la temperatura máxima a la que puede ser sometido el TSO para que la reactividad no se vea afectada y evitar la aglomeración de las partículas. Los puntos de fusión del Fe, Mn y los óxidos derivados de ellos se muestran en la tabla 1 (Jerndal et al., 2006).

Tabla 1. Punto de fusión para los compuestos presentes en los minerales estudiados

Punto de fusión (°C)	
Fe	1538
Fe ₃ O ₄	1597
Fe ₂ O ₃	1565
Mn	1246
MnO	1842
Mn ₃ O ₄	1562
Mn ₂ O ₃	1347

La capacidad de transporte de oxígeno depende de la capacidad de transportar oxígeno del óxido metálico puro ($R_{max,TO}$) y de su fracción en el TSO (x_{MeO}), que es la fracción másica de oxígeno que se utiliza para la transferencia de oxígeno, como se muestra en la ecuación 4.

$$RO = R_{max,TO} * x_{MeO} = \frac{m_{ox}-m_{red}}{m_{ox}} * x_{MeO} \quad (4)$$

Donde m_{ox} y m_{red} son las formas oxidadas y reducidas del TSO respectivamente (Mattisson et al., 2003).

La aglomeración ocurre cuando las partículas sólidas del TSO se unen porque no soportan la temperatura de operación, esto impide la fluidización normal de las partículas, el contacto

entre las partículas y el gas se ve afectado y la reacción se hace menos eficiente. Este fenómeno se puede detectar al observar una variación en la caída de presión del lecho, mostrando su defluidización. La atrición es un mecanismo de rotura de las partículas que se deterioran por la constante fluidización generando finos o partículas elutriadas que quedan retenidas en los filtros a la salida del lecho, se consideran finos a las partículas con diámetro menor a 40 μm . La velocidad de atrición (A) dada en unidades de porcentaje en peso por hora (%p/h) depende de la masa de partículas sólidas recuperadas en los filtros m_f ; la masa total de sólidos alimentada al proceso m_t y el tiempo en el que se recolectan las partículas en los filtros Δt (Cuadrat et al., 2012), como se observa en la ecuación 5.

$$A = \frac{m_f}{m_t * \Delta t} * 100\% \quad (5)$$

A partir de la atrición se calcula la vida media de la partícula con la ecuación 6.

$$Vida\ media = \frac{100}{A} \quad (6)$$

Óxidos de hierro, cobre, cobalto, níquel y manganeso han sido estudiados como TSO sintéticos en CLC que significan costos elevados pues su tasa de reactividad decrece con los ciclos, frente a esto se necesita un soporte que sirva de inerte para reducir al máximo la pérdida de material activo. Es así que los TSO sintéticos requieren una inversión en el óxido metálico, en el soporte y su preparación incrementando el costo de la tecnología CLC, por lo tanto surge la necesidad de estudiar materiales de bajo costo tales como minerales o residuos industriales que se encuentran en abundancia y no requieren preparación previa, la dificultad con estos materiales es que son una mezcla de diferentes elementos y compuestos que predecir su comportamiento resulta complejo (Adanez et al., 2012).

2.4 CLC en un reactor de lecho fluidizado discontinuo (LFd)

La tercera fase del proceso CLC es el comportamiento de los minerales como posibles TSO en un reactor LFd donde se someten a experimentos multiciclo de oxidación y reducción usando metano como combustible.

El LFd es un tipo de reactor donde se pone en contacto partículas sólidas con un fluido gaseoso; este último se hace pasar a través de las partículas permitiendo su suspensión, proceso conocido como fluidización. Con el movimiento de las partículas se logra la uniformidad de la temperatura a lo largo del reactor, evitando puntos calientes.

Para que la fluidización mínima ocurra como se observa en la figura 4.a, se requiere una velocidad mínima de fluidización de las partículas (u_{mf}) que se calcula mediante la ecuación 7.

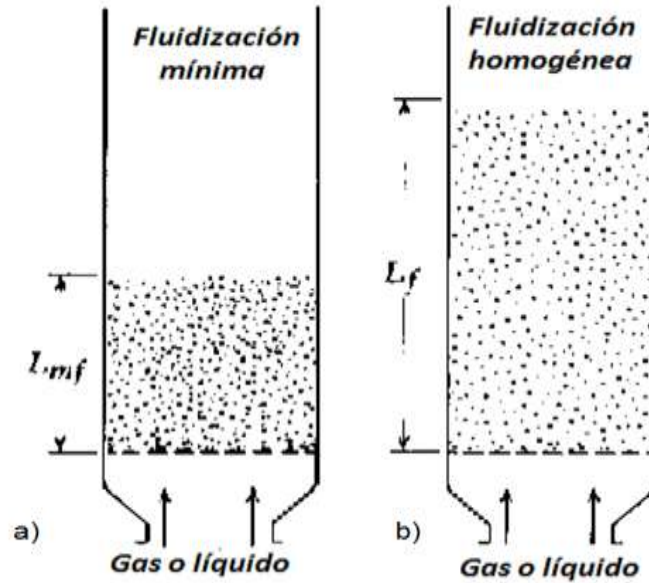


Figura 4. Fluidización mínima y fluidización homogénea en un reactor LFD (Kunii & levenspiel,1991).

$$u_{mf} = \left(\frac{Re_{mf} * \mu_g}{dp * \rho_g} \right) \quad (7)$$

Donde u_{mf} es la velocidad mínima de fluidización en cm/s, Re_{mf} es el número de Reynolds mínimo para la fluidización calculado con la ecuación 8, μ_g la viscosidad del gas empleado en $kg \cdot m^{-1} s^{-1}$, dp el diámetro de partícula promedio del TSO en μm y ρ_g la densidad del gas en Kg/m^3 .

$$Re_{mf} = \sqrt{C_1^2 + C_2 Ar} - C_1 \quad (8)$$

Donde C_1 y C_2 son constantes iguales a 25,18 y 0,0373 respectivamente y Ar es el número de Arquímedes que se calcula mediante la ecuación 9.

$$Ar = \frac{9.8 dp^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g)}{\mu_g^2} \quad (9)$$

Donde ρ_s es la densidad másica del TSO en Kg/m^3 registrada en la tabla 2.

Para que la fluidización de la mezcla sólido-gas sea totalmente homogénea como se observa en figura 4.b se requiere una velocidad mayor, 2,5 veces la velocidad mínima denominada velocidad de operación, que se calcula además usando la ecuación 10 en la que se relaciona el flujo volumétrico del gas entrante. También se debe considerar una velocidad límite para evitar el arrastre de las partículas sólidas que se denomina velocidad terminal o de arrastre (Kunii & Levenspiel, 1991).

$$u_f = \left(\frac{Q \cdot (T + 273) / 273 K}{A_t} \right) = 2,5 * u_{mf} \quad (10)$$

Donde u_f es la velocidad de operación en cm/s, Q es el flujo volumétrico del gas participante en cm³/s, T es la temperatura de operación en °C y S es el área transversal del LFD en cm².

El esquema del sistema LFD se muestra en las figuras 5 y 6, consta de un sistema para alimentación de gases, un reactor LFD, un sistema de acondicionamiento, un sistema de análisis de gases y un sistema de adquisición de datos y software acoplado al equipo de cómputo. El sistema de alimentación cuenta con seis válvulas solenoides automáticas para cada uno de los gases participantes, (CH₄, aire y N₂) que se unen para alimentar al reactor. El N₂ se inyecta entre la alimentación de combustible y aire para que estos no se pongan en contacto antes de ingresar al lecho. Las dimensiones del reactor son 5,2 cm de diámetro por 80 cm de largo, este reactor tiene dos secciones, una de precalentamiento del gas que comprende los primeros 30 cm de largo y otra de 50 cm donde está el lecho de sólido en el que ocurre la reacción, el reactor está inmerso en un horno eléctrico que permite alcanzar la temperatura de operación; esta temperatura se medirá mediante una termocupla ubicada en la parte interior del reactor, la señal se envía a un controlador que manipula la temperatura del horno eléctrico. La presión se mide mediante un tubo en U conectado a la entrada y salida del LFD. Dos filtros a la salida del lecho se encargan de recuperar los sólidos que escapan del reactor para evitar que lleguen a los analizadores de gases y hacer la medición de finos elutriados, con los que se hará el cálculo de atrición y la vida media de las partículas.

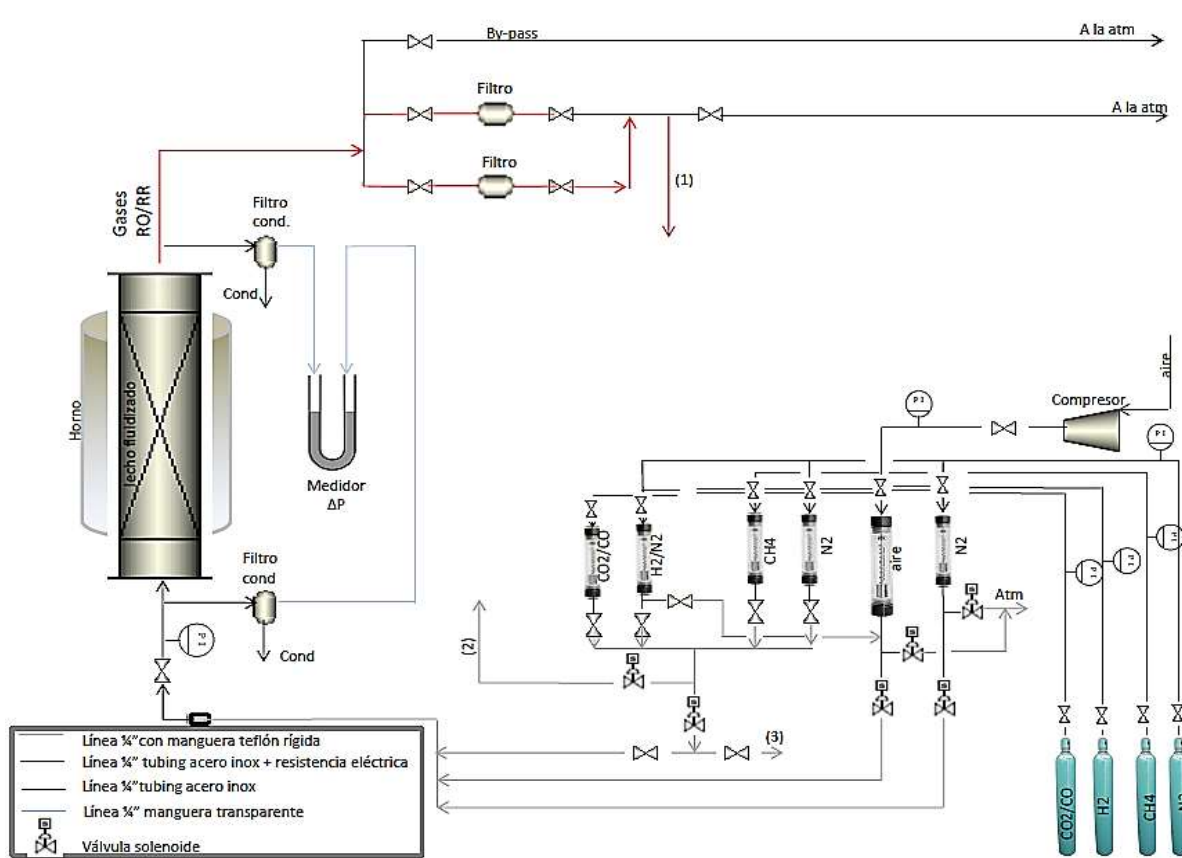


Figura 5. Esquema del sistema LFD (parte 1) (Instructivo, Instalación y Operación del Lecho fluidizado discontinuo, 2016)

Los gases que salen del reactor pasan a un sistema de acondicionamiento donde mediante un condensador se retira el agua presente y finalmente pasan a tres analizadores de gases: El primero es un analizador de infrarrojo (ULTRAMAT 23-7MB2337) que mide las concentraciones de CO y NO, el segundo es un analizador para gases absorbentes del infrarrojo y para oxígeno (ULTRAMAT 23-7MB2338) que determina la concentración de CO₂, CH₄, SO₂, y O₂ y el tercero es un analizador de hidrógeno (Calomat 6E). Los analizadores están acoplados a un sistema de control que se encarga de registrar la concentración de los gases presentes.

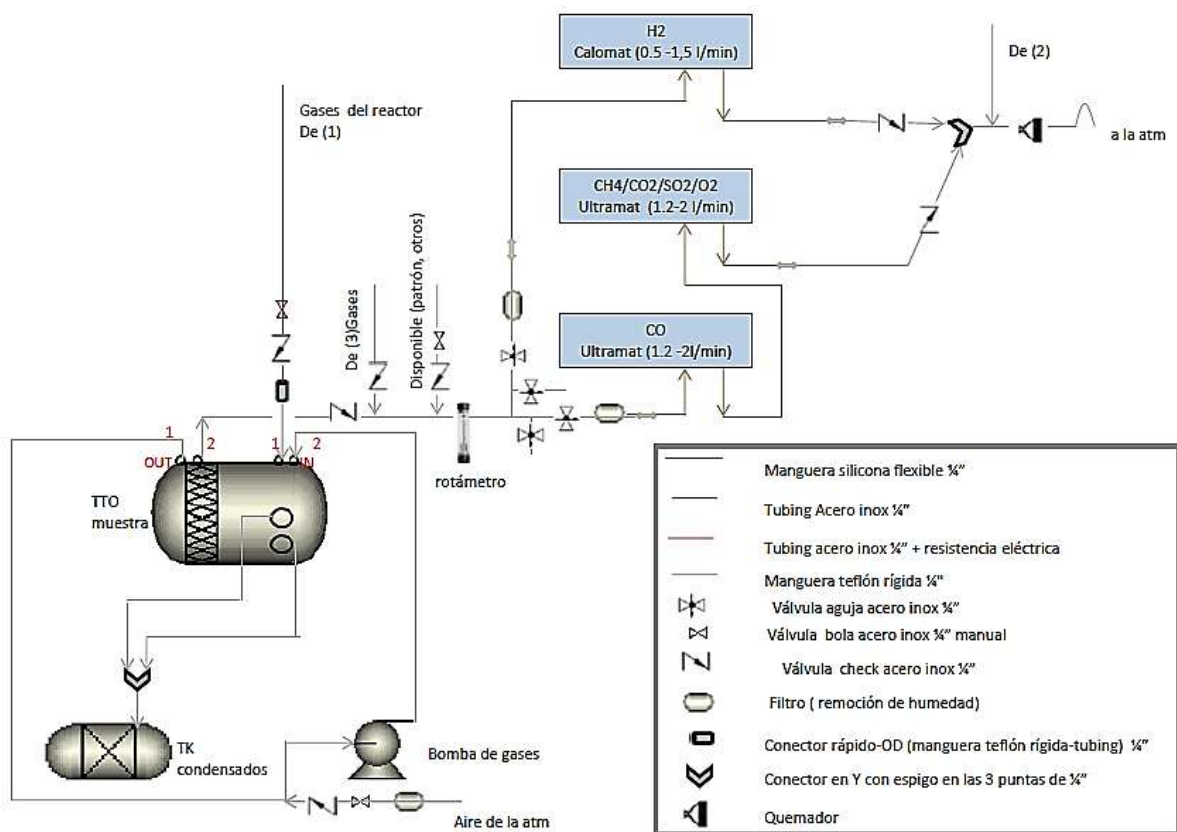


Figura 6. Esquema del sistema de LFd (parte 2) (Instructivo, Instalación y Operación del Lecho fluidizado discontinuo, 2016)

Las pruebas en LFd se realizaron para conocer la concentración de los productos gaseosos en las reacciones de oxidación y reducción, la eficacia de combustión del CH₄, la conversión de los minerales durante la reducción, la deposición de carbono en la oxidación, determinar las propiedades de los minerales tales como la velocidad de atrición y la aglomeración y caracterizar las muestras antes y después de su uso.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se muestra el desarrollo experimental que se llevó a cabo para obtener los resultados, partiendo de la selección de los minerales de estudio y sus características, los experimentos realizados, los materiales y equipos utilizados, el tratamiento de datos y el procedimiento para el cálculo de la eficacia de combustión, la conversión de los minerales durante la reducción, la atrición y la vida media de las partículas.

1.1. Minerales estudiados

Los minerales de estudio fueron sometidos a un acondicionamiento previo que comprendió molienda y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula entre 100 y 300 μm , fueron evaluados en TGA mostrando buenos resultados en cuanto a su reactividad con CH_4 y capacidad de transporte de oxígeno, valores que se muestran en la tabla 2 junto con la codificación asignada a cada uno de los minerales y su correspondiente compuesto principal determinado por Herrera (2015).

Tabla 2. Minerales estudiados.

Código del material	Compuesto principal	Tamaño partícula(μm)	Densidad másica ρ_s (Kg/m^3)	Capacidad de transporte de oxígeno $R_{O,TSO}$ (%p)
FEMA011	Magnetita (Fe_3O_4)	100-300	3116,7	7,7
OXMN010	Rodonita (MnSiO_3)	100-300	3009,0	3,3

1.2. Procedimiento experimental

Las condiciones de trabajo para las pruebas en LFd se establecieron de acuerdo a estudios previos: La concentración del CH_4 fue 20% vol diluido en 80% vol de N_2 . El peso de la muestra de sólidos fue 300 g que es la capacidad máxima para la que fue diseñado el reactor. El rango de temperaturas fue 750, 850°C y 950°C a las que se obtienen buenos resultados de reactividad de los minerales durante la reducción (Jerndal et al., 2011; Gonzáles & Parra, 2015). Además fue necesario calcular los flujos volumétricos de reducción, purga y oxidación como se muestra a continuación.

1.2.1. Cálculo de los flujos volumétricos de reducción, purga y oxidación

Los flujos volumétricos totales de entrada al LFd para los periodos de reducción (Q_r), purga (Q_p) y oxidación (Q_{ox}) se determinaron a 750°C porque a esta temperatura se garantizó la fluidización de las partículas a las demás temperaturas, una vez definidos los flujos volumétricos a 750°C se fijaron como constantes para 850 y 950°C.

Inicialmente se calculó la velocidad mínima de fluidización (u_{mf}) a 750°C para cada mineral mediante la ecuación 7 y usando la concentración de los gases de entrada (C_{ent}) en cada periodo registrados en la tabla 3. La velocidad de fluidización mínima calculada se muestra en la tabla 4.

Tabla 3. Concentración de entrada de los gases CH₄, O₂ y N₂ en cada periodo de reacción.

Gases	C_{ent} reducción (%vol)	C_{ent} purga (%vol)	C_{ent} Oxidación (%vol)
CH ₄	20	0	0
O ₂	0	0	21
N ₂	80	100	79

Tabla 4. Velocidad mínima de fluidización por cada mineral y periodo de reacción a 750 °C

Mineral	u_{mf} reducción (cm/s)	u_{mf} purga (cm/s)	u_{mf} oxidación (cm/s)
FEMA011	2,0	1,9	1,8
OXMN010	1,9	1,8	1,8

Con la velocidad de la tabla 4 se calculó la velocidad de operación para cada periodo teniendo en cuenta que esta debe ser 2,5 veces la velocidad mínima de fluidización. Luego con la ecuación 10 se calcularon los flujos volumétricos totales necesarios en cada periodo. Los resultados de velocidad de operación y flujos volumétricos se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Flujos volumétricos de entrada por cada mineral y periodo a 750°C.

Mineral	Q_r (l/h)	Q_p (l/h)	Q_{ox} (l/h)
FEMA011	105	80	80
OXMN010	115	80	80

Se observa que sólo los flujos volumétricos de reducción variaron entre los minerales, como estos parámetros deben mantenerse constantes se fijó un Q_r promedio de 110 l/h, Q_p de 80 l/h y Q_{ox} de 80 l/h para los dos minerales en las pruebas experimentales.

1.2.2. Pruebas multiciclo en el reactor LFd

El montaje experimental del sistema LFd se muestra en las figuras 7, 8, 9. Está compuesto por una mesa de trabajo que incluye el sistema de alimentación de gases con rotámetros y válvulas, un sistema de adquisición de datos acoplado al equipo de cómputo desde donde se manipula el proceso mediante la interfaz LFd (Figura 7). Un reactor LFd inmerso en un horno, con control de temperatura, medidores de presión y dos filtros a la salida que recuperan las partículas que escapan del reactor (Figura 8) y un sistema de tratamiento y análisis de gases (Figura 9).

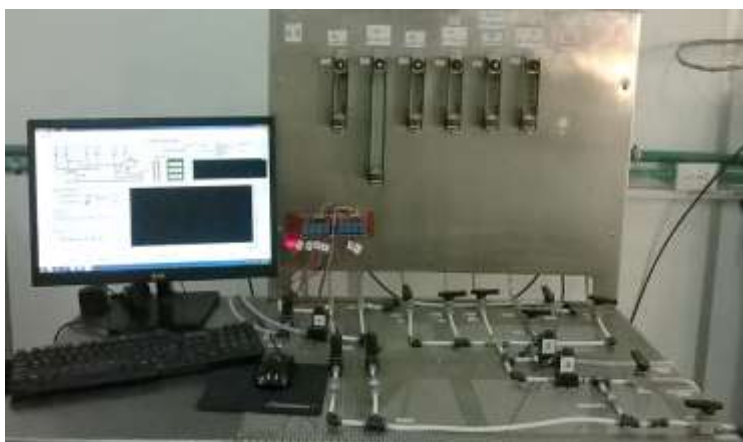


Figura 7. Montaje experimental del sistema de alimentación de gases al LFd.



Figura 8. Reactor LFd y horno para el sistema CLC



Figura 9. Sistema de acondicionamiento y análisis de gases.

Materiales y equipos:

- Sistema LFd (Figuras 7, 8, 9).
- Lana de fibra de vidrio.
- Papel cerámico.
- Guantes resistentes al calor.

Reactivos:

- Aire comprimido, 21% O₂ y 79% N₂.
- Metano (CH₄) – Gas de reducción: Grado 5 de pureza.
- Nitrógeno - Gas de purga: Grado 5 de pureza.
- 300 g de cada mineral FEMA011 y OXMN010 tamaño 100-300.

Condiciones de trabajo:

- Peso de la muestra de mineral 300 g $\pm$ 1 g.
- Temperaturas 750, 850 y 950°C.
- Flujos volumétricos de entrada, Q_r 110 l/h, Q_p 80 l/h y Q_{ox} 80 l/h.
- Presión atmosférica
- 30 ciclos de reducción- oxidación corresponden a una corrida experimental.
- Tiempo de reacción en la reducción (t_r), purga (t_p) y oxidación (t_{ox}) se determinaron durante el primer ciclo de reacción.

Tiempo de reacción para cada periodo:

Para determinar el tiempo de reacción por cada periodo se realizó un primer ciclo de reducción-oxidación para cada mineral a 950°C, las condiciones obtenidas a esta temperatura se aplicaron a las dos temperaturas restantes. El procedimiento se realizó siguiendo el Instructivo de trabajo, instalación y operación del lecho fluidizado discontinuo para la evaluación de transportadores sólidos de oxígeno del Laboratorio de Combustión Combustibles de la Universidad del Valle (Montenegro & Narváez, 2017: Se depositaron 300 g del mineral en el reactor LFd, se inició el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de operación y se corrió el primer ciclo de reacción. En el periodo de reducción el CH₄ ingresó a una concentración de 20%vol diluido en N₂ y se registró el tiempo en el cual ocurrió combustión completa, en el instante que apareció CH₄ o CO en los analizadores se definió el

primer tiempo de reducción (t_{r1}). El segundo tiempo de reducción (t_{r2}), que es el tiempo de combustión incompleta, se definió como 100 segundos más que t_{r1} . Para el periodo de purga el N_2 ingresó puro y se registró el tiempo necesario hasta observar un valor de cero en los analizadores para todos los gases. Para el periodo de oxidación ingresó aire y se registró el tiempo necesario para que los minerales se regeneren es decir cuando se observó 20% de O_2 en los analizadores, los resultados se muestran en la tabla 6. Inicialmente se planteó el tiempo de reducción como variable del proceso, siendo el primer tiempo de reducción de combustión completa (t_{r1}) y el segundo tiempo de reducción de combustión incompleta (t_{r2}). En vista que en las pruebas preliminares se observó la aparición de CH_4 desde el primer instante de reducción para los dos minerales, es decir que no ocurrió combustión completa, se definió un solo tiempo de reducción (t_r) de 100 s y en adelante se tomó como una constante del proceso.

Tabla 6. Tiempo de operación por cada periodo en las pruebas experimentales multiciclo.

Mineral	Tiempo reducción, t_r (s)	Tiempo purga, t_p(s)	Tiempo oxidación, t_{ox} (s)
FEMA011	100	120	100
OXMN010	100	120	200

Una vez definidas las condiciones de trabajo, se depositaron 300 g del mineral en el LFd para cada temperatura, se programó la temperatura deseada para iniciar el calentamiento y se programó la secuencia con los tiempos de operación en la interfaz LFd con 30 ciclos de reacción. Los 30 ciclos garantizaron la reproducibilidad y repetibilidad de los datos de concentración. La concentración de los gases producto de las reacciones se registró en la interfaz LFd para recibir un tratamiento posterior.

El diseño experimental utilizado se muestra en la tabla 7. Fueron tres corridas por muestra, teniendo en cuenta que son dos muestras se tuvo un total de 6 corridas experimentales. Las variables independientes del diseño fueron el tipo de mineral y la temperatura, las variables de respuesta la distribución de los productos gaseosos.

Tabla 7. Diseño experimental.

Mineral	Diámetro partícula d_p (μm)	Número de ciclos	Tiempo de reducción, t_r (s)	T ($^{\circ}\text{C}$)
FEMA011	100-300	30	100	750
OXMN010				850
				950

1.3. Tratamiento de datos

Las concentraciones arrojadas por los analizadores permitieron conocer la distribución de los gases producto de las reacciones en cada instante de tiempo. Para eliminar los problemas originados por la dispersión de gases en la línea de los analizadores, los perfiles de concentración fueron corregidos mediante un programa de cálculo donde se consideró un modelo de dispersión empleando las ecuaciones del método de flujo (Kunii & Levenspiel, 1987). La figura 10 muestra un ejemplo de los perfiles de concentración corregidos.

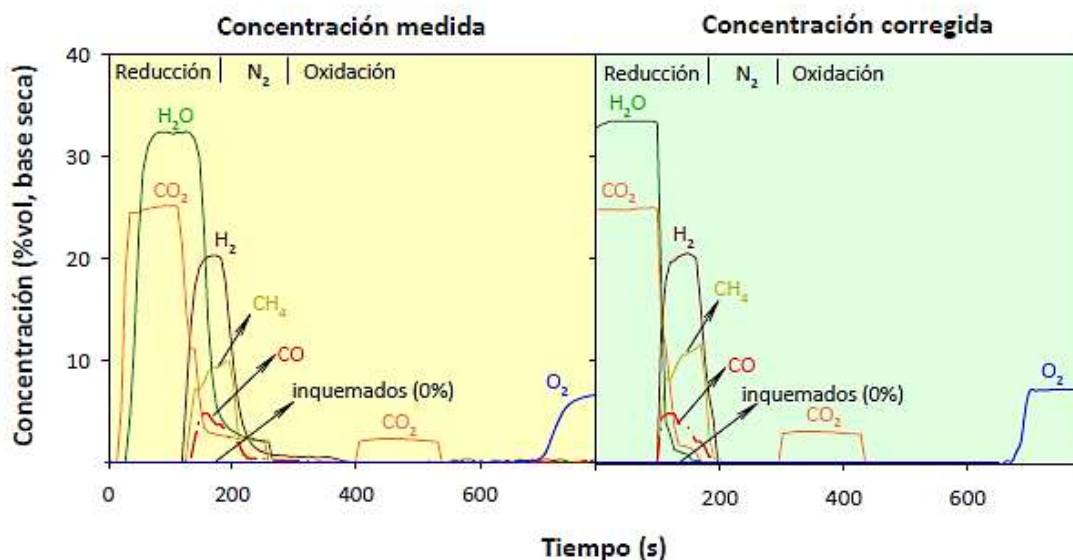


Figura 10. Distribución de productos gaseosos medida y corregida durante la reducción y oxidación en LFd. (Forero, 2011)

A partir de la distribución de los productos gaseosos se realizaron balances de materia y energía en el sistema LFd teniendo en cuenta las reacciones de reducción y oxidación para

cada mineral registradas en la tabla 8, para el posterior cálculo de la eficacia de combustión y la conversión del sólido.

La eficacia de combustión (conversión del combustible) determinó si la operación del sistema LFd se acercó a la conversión completa del CH₄ a CO₂ y H₂O y se calculó mediante la ecuación 11.

$$\eta_c = \frac{(2x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O})_s F_{s,R} - (2x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O})_e F_{e,R}}{(4x_{CH_4})_e F_{e,R}} * 100 \quad (11)$$

Donde $F_{e,R}$ es el flujo molar de la corriente de gases de entrada al LFd en la reducción, $F_{s,R}$ es el flujo molar de la corriente de gases de salida del LFd en la reducción y x_i es la fracción molar del gas i a la entrada $(x_i)_e$, o a la salida $(x_i)_s$. El flujo molar de la corriente de gases de salida en la reducción, $F_{s,R}$, se calculó realizando un balance de N₂ empleando la concentración de los gases de salida y el flujo volumétrico de entrada en la reducción.

La conversión del sólido durante la reducción se calculó siguiendo el procedimiento presentado por Forero (2011) como sigue: Se calculó la cantidad de oxígeno transferido del mineral al combustible por unidad de tiempo, $r_{o,r}$ con la ecuación 12.

$$r_{o,r}(t) = (2x_{CO_2} + x_{H_2O} + x_{CO})_s F_{s,R} \quad (12)$$

Donde $F_{s,R}$ es el flujo molar de la corriente de gases a la salida del LFd en la reducción (mol.s⁻¹) y $(x_i)_s$ es la fracción molar del gas i a la salida.

Luego integrando $r_{o,r}(t)$ con la ecuación 13 se calculó la conversión del sólido.

$$X_{TSO}(t) = \frac{1}{N_{o,TSO}} \int_{t_{r,o}}^t r_o(t) dt \quad (13)$$

Donde $N_{o,TSO}$ son los moles de oxígeno activo en el mineral calculados con la ecuación 14,

$$N_{o,TSO} = \frac{m_{ox} R_{o,TO}}{M_o} \quad (14)$$

Donde M_o es la masa atómica del oxígeno (g mol⁻¹), m_{ox} la masa del mineral oxidado (g) y $R_{o,TSO}$ la capacidad de transporte de oxígeno del mineral (%p) registrada en la tabla 2.

Tabla 8. Reacciones de reducción y oxidación para los minerales FEMA011 y OXMN010 (Arango & Vázquez, 2016).

Mineral y Componente principal	Reacciones	
FEMA011 (Fe₃O₄)	Reducción	$6Fe_2O_{3(s)} + \frac{1}{2}CH_{4(g)} \rightarrow 4Fe_3O_{4(s)} + \frac{1}{2}CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$ (15)
	Oxidación	$4Fe_3O_{4(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 6Fe_2O_{3(s)}$ (16)
OXMN010 (MnSiO₃)	Reducción	$2Mn_7SiO_{12(s)} + 12SiO_{2(s)} + \frac{3}{2}CH_{4(g)} \rightarrow 14MnSiO_{3(s)} + \frac{3}{2}CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$ (17)
	Oxidación	$14MnSiO_{3(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Mn_7SiO_{12(s)} + 12SiO_{2(s)}$ (18)

1.4. Propiedades de velocidad de atrición y aglomeración de los minerales

La aglomeración se pudo detectar de dos formas, registrando continuamente la caída de presión en el Lfd durante los 30 ciclos de reacción y observando el estado del mineral al final de los ciclos.

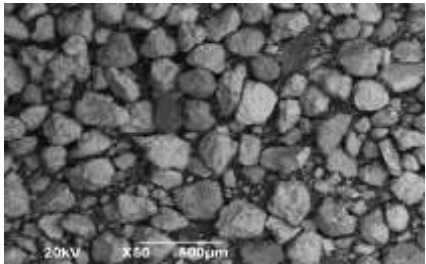
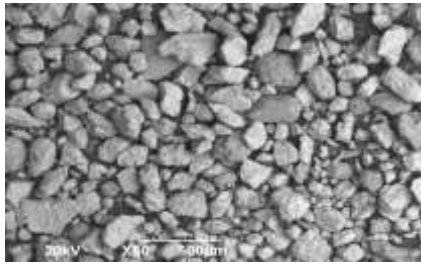
La velocidad de atrición y la vida media de las partículas se calculó mediante las ecuaciones 4 y 5 respectivamente, recogiendo y pesando el material retenido en los filtros cada 6 ciclos de reacción.

1.5. Caracterización de los minerales antes y después de su uso

Los materiales fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), y Brunauer, Emmet y Teller (BET) antes y después de ser sometidos a los ciclos de reacción. El análisis DRX reveló las fases cristalinas presentes en las muestras y el análisis FRX reveló la composición química elemental de cada muestra. El análisis SEM mostró la morfología del mineral, se realizó en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle. El análisis BET determinó el área superficial específica que participó en el momento de la reacción, este análisis se realizó en el Laboratorio de Carbones de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle.

Los análisis de las muestras frescas realizados por Herrera (2015) se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Caracterización de las muestras frescas mediante análisis DRX, SEM Y BET.

	FEMA011	OXMN010
DRX		
Fases cristalinas	Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4	SiO_2 , MnSiO_3 , $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$, FeO
SEM		
Magnificaciones x 50		
BET		
Área superficial(m^2/g)	1,08	26,87

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se realizaron 30 ciclos de reducción oxidación en LFd con los minerales FEMA011 Y OXMN010 con CH_4 como combustible. Se analizó el efecto de la temperatura en la distribución de productos gaseosos, la conversión de los minerales, la deposición de carbono, la velocidad de atrición, y la aglomeración. Los minerales se caracterizaron mediante técnicas DRX, FRX, SEM y BET antes y después de su uso para analizar la variación de sus propiedades estructurales.

4.1 Efecto de la temperatura de operación en los minerales empleados como TSO

La concentración de los gases producto de las reacciones se usó para realizar los balances de materia y energía necesarios para calcular la eficacia de combustión del CH_4 mediante la ecuación 11 y la conversión del mineral mediante la ecuación 13 en el periodo de reducción y para detectar la posible deposición de carbono en las partículas del mineral a partir de la concentración de CO_2 obtenida en el periodo de oxidación

La figura 11 muestra la conversión obtenida para los dos minerales en el periodo de reducción a las temperaturas de operación para los ciclos 1, 15 y 30. El efecto del número de ciclos no tuvo incidencia significativa en los resultados, es decir que el material mantuvo la misma capacidad para reaccionar y no ocurrió su desactivación durante los ciclos lo cual es muy beneficioso para el proceso CLC. Para efectos de comparación se tiene reportes de Leion, Mattisson, & Lyngfelt (2009) y Arjman (2014) que confirman que el comportamiento de la conversión es similar en todos los ciclos, por lo tanto se toma el ciclo 15 como modelo para presentar los resultados de distribución de productos gaseosos de los minerales FEMA011 y OXMN010.

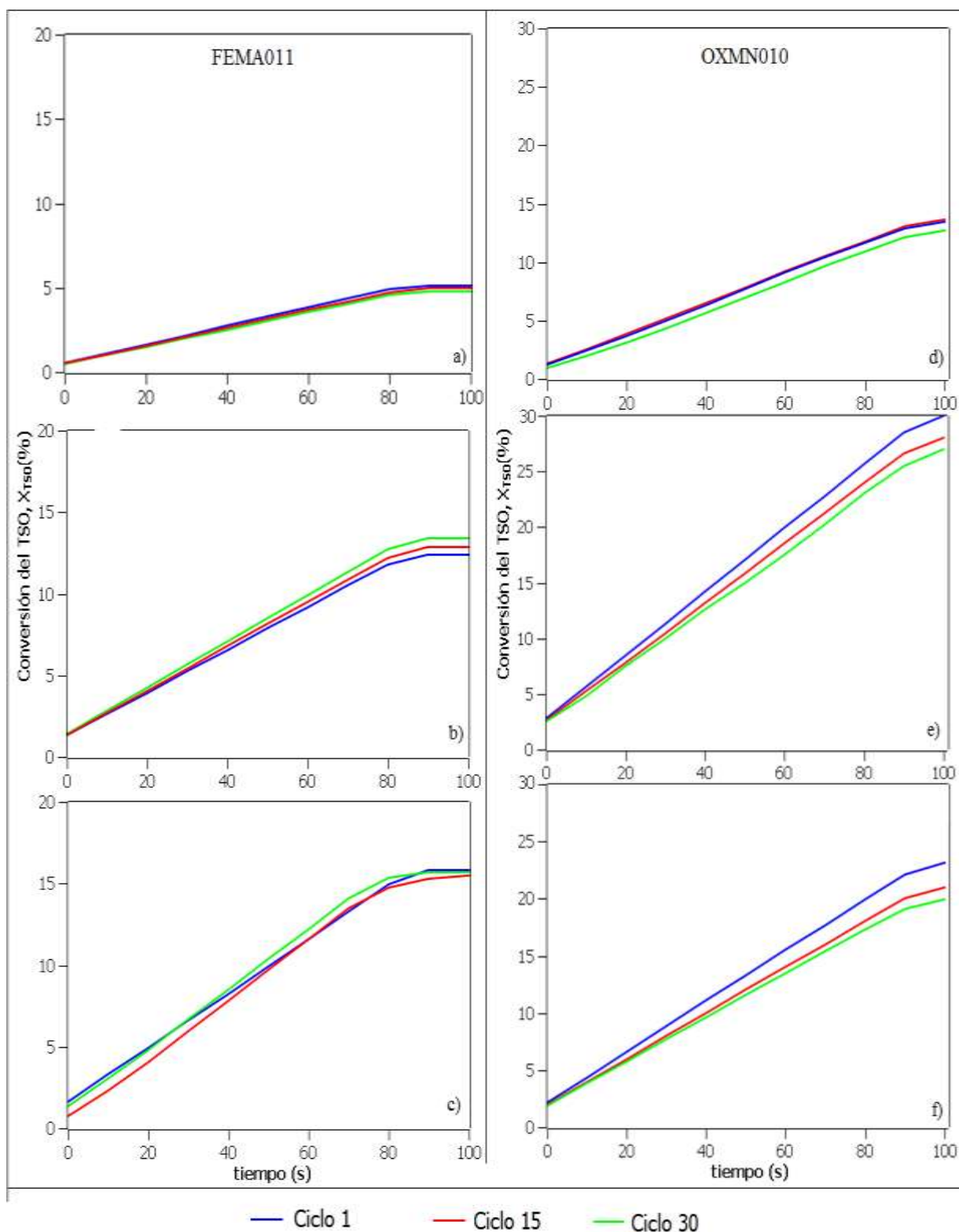


Figura 11. Conversión de los minerales FEMA011 y OXMN010 durante 100 s de reducción con CH_4 (20%) en los ciclos 1, 15 y 30 a las temperaturas de 750°C (a y d), 850°C (b y e) y 950°C (c y f).

4.1.1. FEMA011

La figura 12 muestra la distribución de productos gaseosos del mineral FEMA011 con respecto al tiempo. El eje x representa el tiempo en segundos, con 100 s de reducción con CH_4 , 120 s de purga con N_2 y 100 s de oxidación con aire; en el eje y se muestra la concentración de los productos gaseosos en %vol.

En el periodo de reducción se obtuvo a 750°C la menor concentración del producto clave CO_2 con 4,0% y la mayor concentración de CH_4 de 14%, también se presentaron productos de combustión incompleta con 1,2% de CO y 2,2% de H_2 . A 850°C se obtuvo concentraciones de 7,5% de CO_2 , 6,0% de CH_4 , 3,1% de CO y 4,5% de H_2 . A 950°C se observó la mayor producción del producto clave con una concentración de 9,0%, la menor concentración de CH_4 con 5,3 % y presencia de CO y H_2 en concentraciones de 3,0% y 4,5% respectivamente. De acuerdo a lo anterior se observó la formación de CO y H_2 como productos de combustión incompleta desde el primer instante de reducción, esto ocurrió porque los transportadores basados en Fe y Ni (excepto en la transformación de Fe_2O_3 a Fe_3O_4) padecen restricciones termodinámicas que obligan a que siempre exista una pequeña concentración de CO y H_2 en el gas de salida (Celaya, 2007).

En el periodo de oxidación el CO_2 apareció en bajas concentraciones, 1,0%, 1,2% y 0,5 % a 750, 850 y 950°C respectivamente, lo que indica que se presentó deposición de carbono pero en bajas concentraciones que afectar la reactividad del mineral. Abad et al. (2006) y Cho, Mattisson, & Lyngfelt (2005) reportan que no encontraron problemas de deposición de carbono con los minerales basados en Fe.

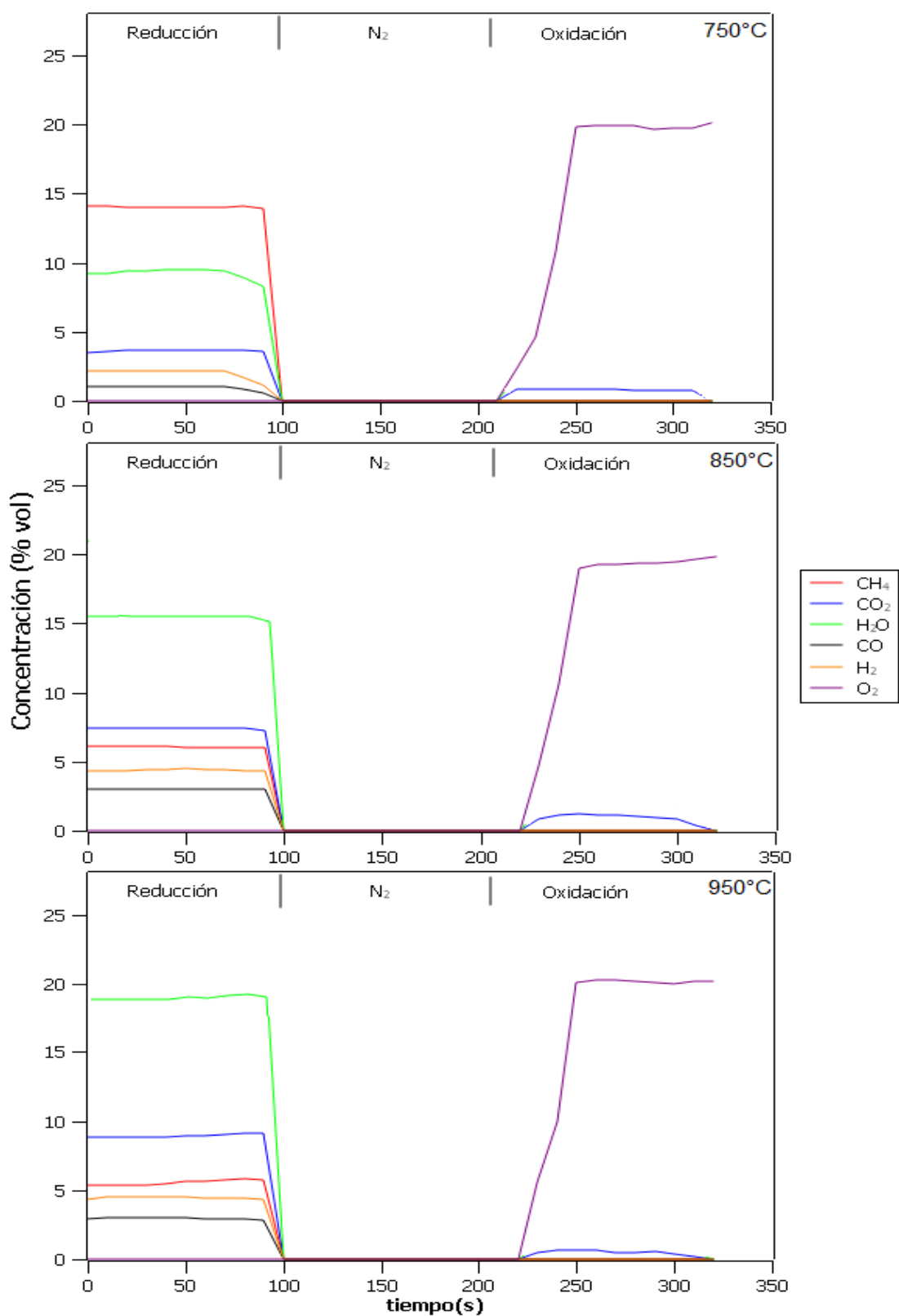


Figura 12. Distribución de productos gaseosos FEMA011 durante la reducción con CH₄ (20%, 100s.) y oxidación con aire (100 s.) 750, 850 y 950°C.

El CH_4 apareció desde el primer instante de reducción a las tres temperaturas, en ese sentido se calculó la eficacia de combustión con la ecuación 11 para determinar la cantidad de combustible que reaccionó con respecto al alimentado, los resultados se muestran en la figura 13.

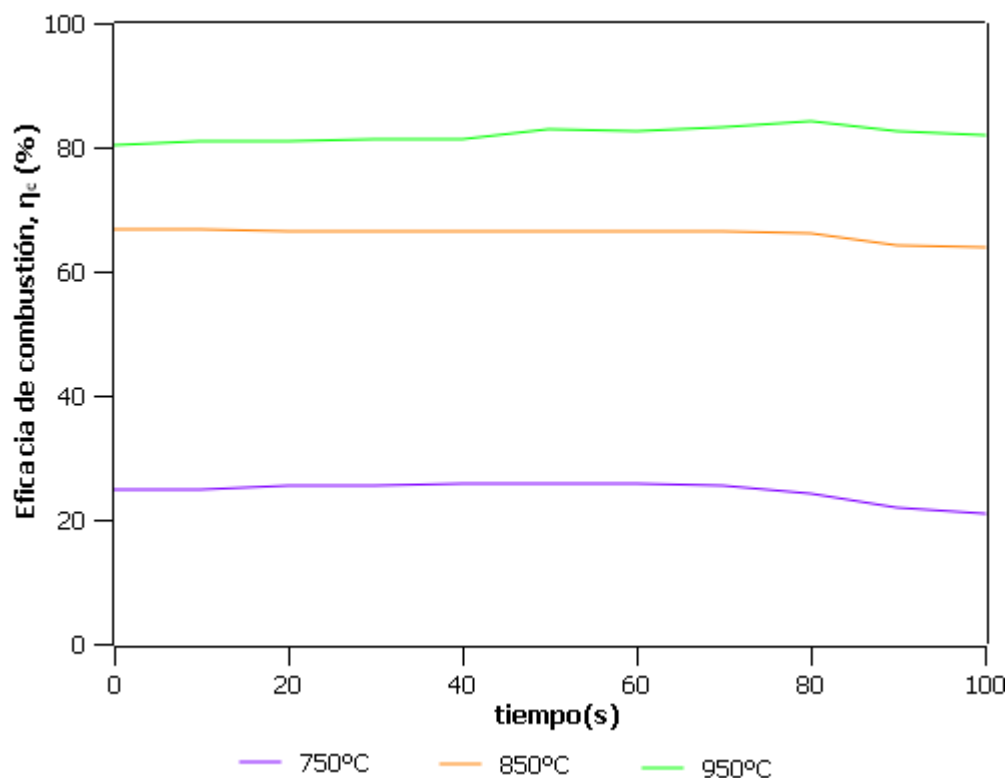


Figura 13. Eficacia de combustión del CH_4 (20%) durante 100 s. de reducción del mineral FEMA011 a las temperaturas de operación.

La eficacia de combustión presentó un comportamiento constante en el periodo de reducción, alcanzando 22% a 750°C, 67% a 850°C y 81% a 950°C. El mejor resultado se obtuvo a 950°C que es un valor aceptable con respecto al 94% reportado por Abad et al. (2006) en su estudio de un mineral de Fe en reacción con CH_4 a 950°C. Además el resultado obtenido a 950°C es superior al 50% reportado por Pans et al. (2015) con un mineral basado en Fe a 950°C. La conversión incompleta del combustible ocurrió a las tres temperaturas, el CH_4 no reaccionó por completo porque el mineral no aportó la cantidad suficiente de oxígeno para la reducción, frente a esto se encontró en la literatura que los minerales basados en Fe presentan baja reactividad con CH_4 y mayor reactividad con gas de síntesis (Rydén et al, 2009).

Por otro lado se calculó la conversión de reducción de la FEMA011 con la ecuación 13, los resultados se muestran en la figura 14.

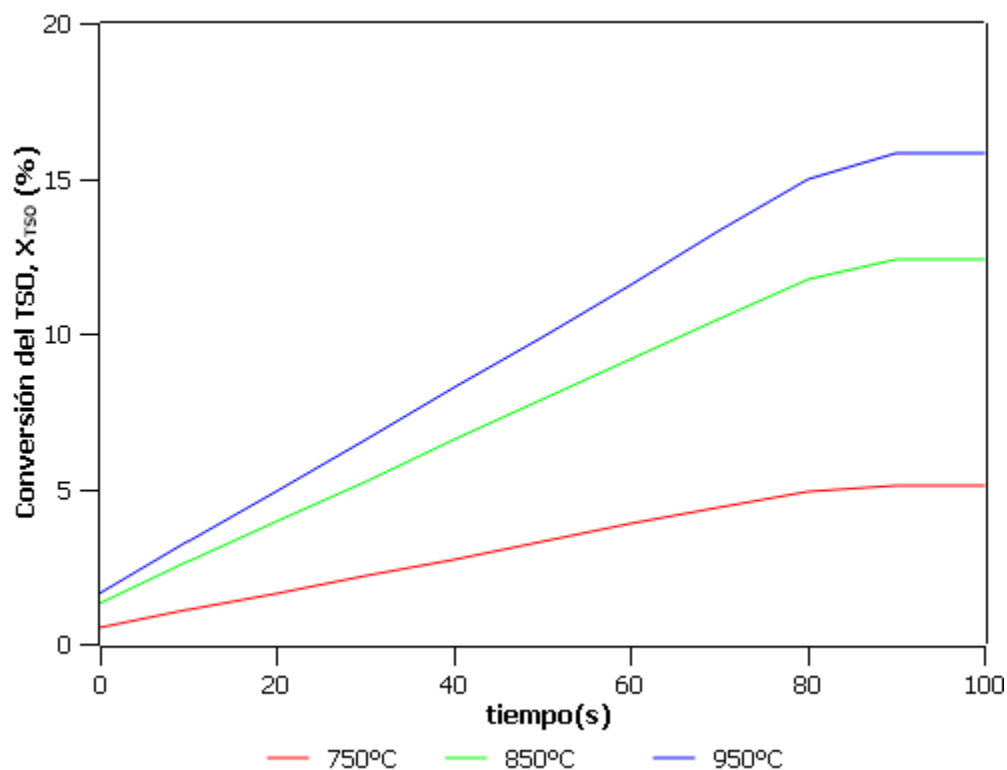


Figura 14. Conversión del mineral FEMA011 durante 100 s de reducción con CH_4 (20%)

La conversión del sólido se incrementó con el tiempo a las tres temperaturas, a 750 °C se observó inicialmente 0,5% de conversión y se alcanzó 5,0% a los 100 s. A 850° C se obtuvo inicialmente 1,4 % y se alcanzó 12,0%. A 950°C se obtuvo inicialmente 1,8% y se alcanzó 16,0%. En general las conversiones para la FEMA011 fueron bajas a las tres temperaturas, en la literatura se menciona que los minerales basados en Fe presentan baja reactividad con CH_4 , capacidad de transporte de oxígeno menor a 10% y conversión del sólido menor a 30% debido a limitaciones físicas de la partícula para su circulación en el lecho (Abad et al., 2007). La mayor conversión de 16% se obtuvo a la mayor temperatura confirmando que la conversión es directamente proporcional a la temperatura, este resultado es menor que el obtenido por Pans et al. (2015) con un mineral de Fe (compuesto por 99% de hematita) donde la conversión fue 40% con 25% de CH_4 a la temperatura de 950 °C. Las condiciones del estudio de Pans et al. (2015) favorecieron el resultado, primero la concentración del combustible fue mayor y como lo reportan Arango & Vásquez (2015) se obtiene mejor

conversión a mayor concentración del combustible y segundo la fase activa es diferente y se encuentra en mayor proporción que en la FEMA011.

Finalmente el error en los balances de hidrógeno y carbono se muestra en la tabla 10, que fue menor al 3% para el hidrógeno y menor al 5% para el carbono. El error en los balances se atribuyó a la incertidumbre de las escalas de los rotámetros para fijar la concentración de los gases alimentados.

Tabla 10. Desviaciones en los balances de hidrógeno y carbono en el sistema LFd para el mineral FEMA011.

Muestra	Temperatura (°C)	Error balance de H (%)	Error balance de C (%)
FEMA011	750	0,6	4,4
	850	1,3	4,7
	950	3,7	3,6

4.1.2. OXMN010

La figura 15 muestra la distribución de productos gaseosos del mineral OXMN010 a las temperaturas de operación. El eje x representa el tiempo en segundos, con 100 s para el periodo de reducción, 120 s de purga y 200 s de oxidación, el eje y representa la concentración de los productos gaseosos en %vol.

En el periodo de reducción, a 750°C se alcanzó una concentración relativamente baja de CO₂ con un máximo de 6,0%, se registró CH₄ desde el primer instante alcanzando un 10% que no reaccionó. A 850°C se obtuvo una concentración de 11,0% de CO₂ y 4,0% de CH₄. A 950°C se obtuvo 9,0% de CO₂, 7,5% de CH₄ y concentraciones de 0,5 y 0,8% de CO y H₂ respectivamente, lo que evidencia que a esta temperatura ocurrió combustión incompleta del metano.

En el periodo de oxidación se observó CO₂ en concentraciones de 0,2% a 750°C, y 0,2% a 850°C, estas concentraciones fueron muy bajas lo que significa que la deposición de carbono fue insignificante. Este resultado concuerda con el obtenido por Leion & Mattinson (2009), Sundqvist et al. (2015) y Mei et al. (2015) que no reportaron problemas de deposición de carbono con los minerales de Mn en combustión con CH₄. Sin embargo a 950°C la concentración de CO₂ fue 1,0% que aunque fue baja fue mayor que a 750 y 850°C, esto provocó la disminución de la reactividad del mineral por deposición de carbono a esta temperatura disminuyendo a su vez la producción del producto clave durante la reducción.

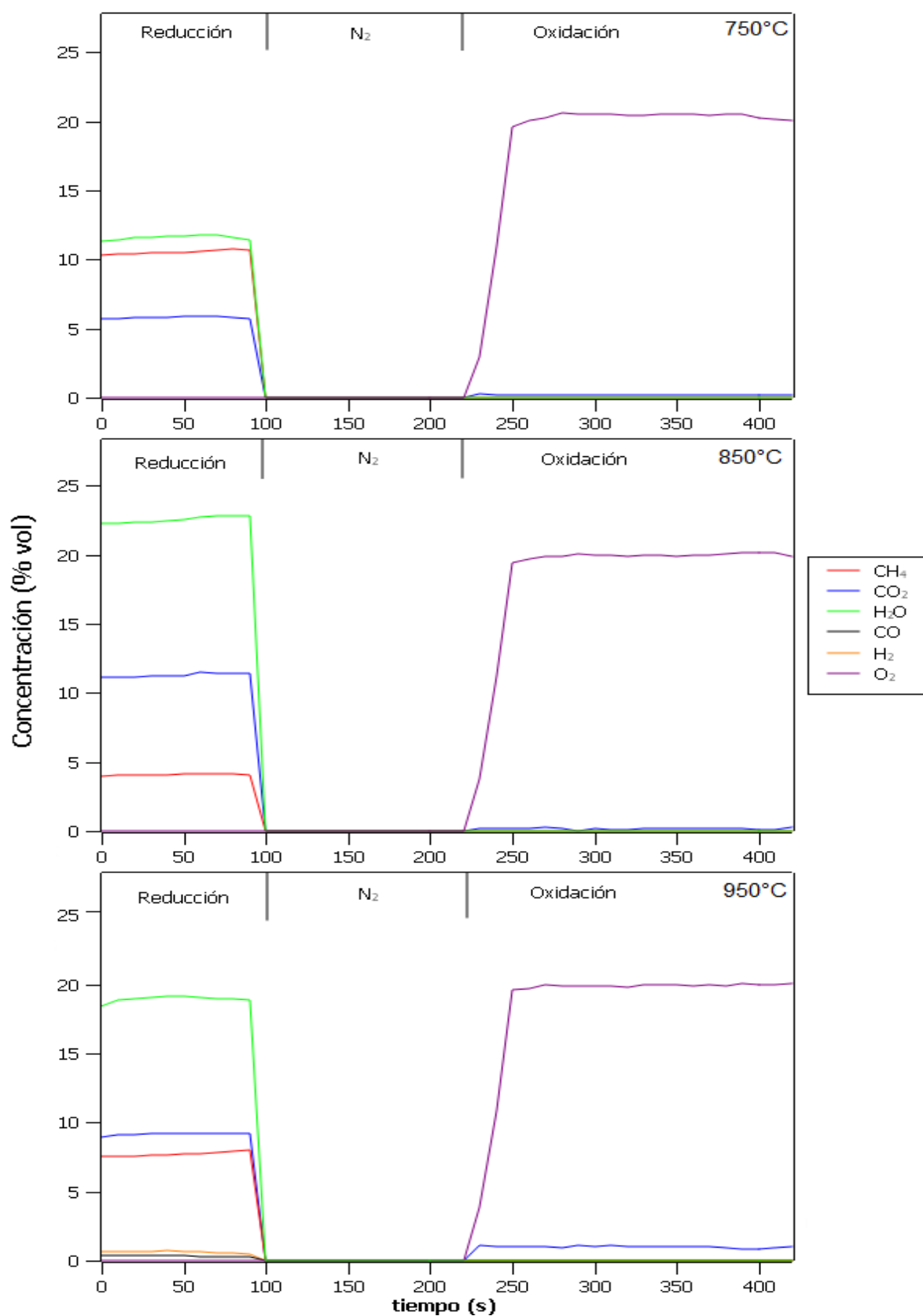


Figura 15. Distribución de productos gaseosos OXMN010 durante la reducción con CH₄ (20%, 100 s.) y oxidación con aire (200 s.) a 750, 850 y 950°C.

El CH₄ apareció desde el primer instante de reducción a las tres temperaturas, en ese sentido se calculó la eficacia de combustión con la ecuación 11 para determinar la cantidad de combustible que reaccionó con respecto al alimentado, los resultados se muestran en la figura 16.

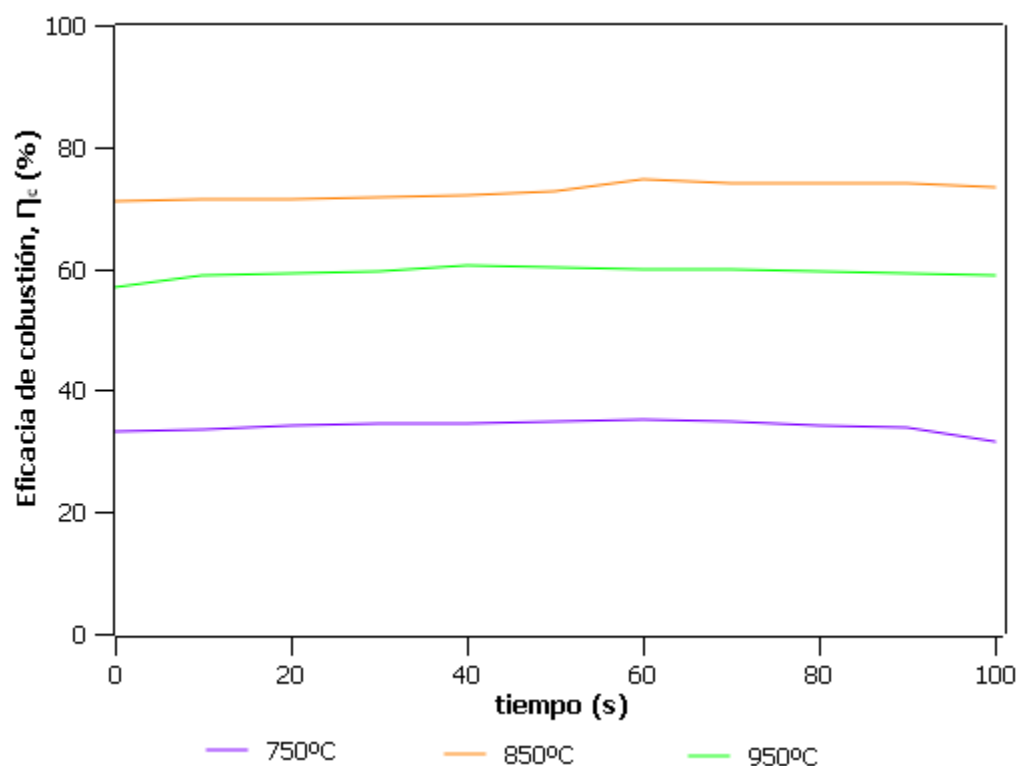


Figura 16. Eficacia de combustión del CH₄ (20%) durante 100 s. de reducción del mineral OXMN010 a las temperaturas de operación.

La eficacia de combustión tuvo un comportamiento estable durante el periodo de reducción, alcanzando 32% a 750°C, 72% a 850°C y 60% a 950°C, a las tres temperaturas el CH₄ no reaccionó por completo porque el mineral no alcanzó a aportar la cantidad suficiente de oxígeno para la reducción.

La mayor eficacia de combustión se obtuvo a 850°C y es un buen resultado con respecto al estudio de Leon & Mattinson (2009) que evaluaron tres minerales a 850°C, el primero presentó una eficacia de combustión de 55%; el segundo 48% y el último 75%; resaltaron que una cantidad significativa de combustible pasó a través del reactor sin convertirse desde el primer instante de reducción. El presente resultado obtenido a 950°C fue mayor con

respecto a las siguientes investigaciones con minerales basados en Mn: Mei et al. (2015) reportaron eficacia de combustión mayor a 50% a 950°C y Sundqvist et al. (2017) reportó una eficacia de combustión de 50% a 950 °C; y fue menor con respecto a las siguientes investigaciones: Arjmand et al. (2014) reportó una eficacia de combustión de 99% a 950 °C en tiempos de reducción de 20 s. Sundqvist et al. (2015) reportaron eficacias de 48, 60 y 80% a 900, 950 y 1000°C.

Por otro lado la conversión de reducción del OXMN010 se calculó con la ecuación 13, los resultados se muestran en la figura 17.

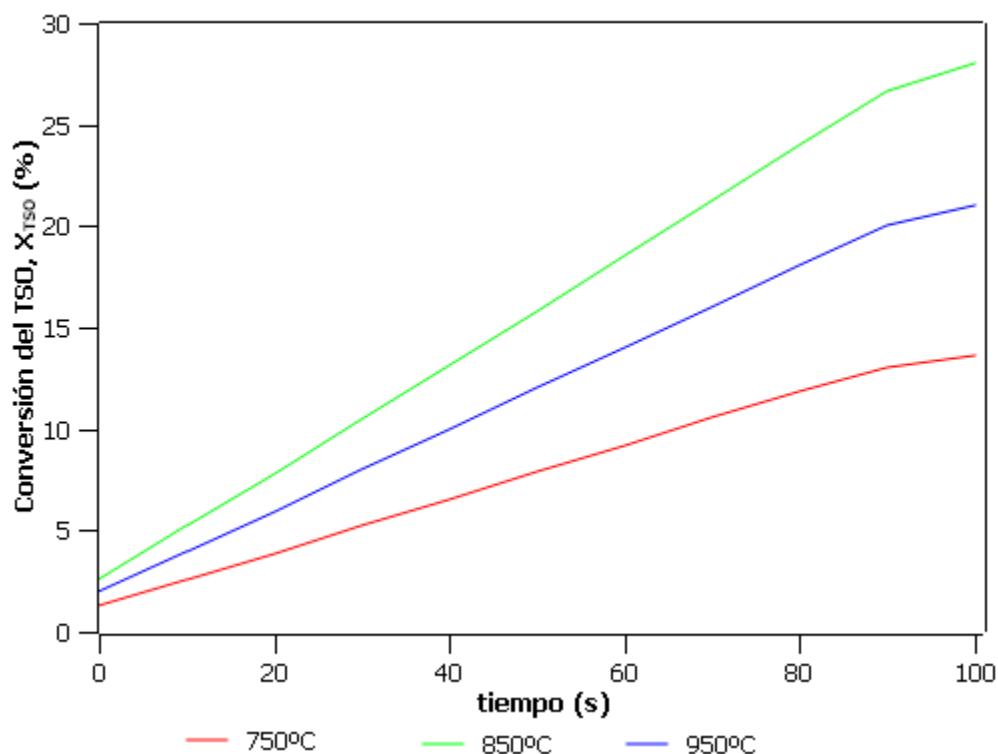


Figura 17. Conversión del mineral OXMN010 durante 100 s de reducción con CH₄ (20%vol).

La conversión del sólido aumentó con el tiempo a las tres temperaturas. A 750°C se observó una conversión de 1,3% en el instante cero y se alcanzó 13,7% a los 100 s de reducción, a 850°, se obtuvo inicialmente 2,6% y se alcanzó un 28,0% y a 950°C se obtuvo 2,0% de conversión inicial y se alcanzó 21,0%. Generalmente se reporta que la conversión aumenta proporcionalmente con la temperatura, pero el mineral OXMN010 presentó la mejor conversión a la temperatura intermedia de 850°C; de este resultado se pudo inferir que se

desconocen todos los compuestos presentes en el mineral que puedan haber influido con reacciones paralelas no selectivas a CO_2 y H_2O a la temperatura más alta de 950°C , a la que un compuesto desconocido y la deposición de carbono pudo disminuir la reactividad. Dicho comportamiento inusual también se atribuyó a un error experimental que se menciona mas adelante con el error en los balances de materia, los resultados de aglomeración y el resultado del análisis DRX.

En general se obtuvo conversión baja del sólido con respecto a las siguiente investigación con minerales basados en Mn: Mei et al. (2015) reportaron conversión entre 60 y 80% a 950°C con 25% de CH_4 . Las condiciones que favorecieron el resultado en dicha investigación fueron las siguientes: La concentración de CH_4 fue mayor que el 20% del presente estudio y a mayor concentración del combustible resulta una mejor conversión del sólido (Arango & Vásquez, 2015). Las partículas del mineral en dicho estudio fueron sometidas a 72 horas de secado para retirar la humedad lo que favoreció su reactividad y fueron calcinadas para asegurar una oxidación completa. Por último, al comparar la capacidad de transporte, Mei et al. (2015) reportan 5.2 %p/h que es mayor que la capacidad de transporte de 3.3 %p/h del mineral OXMN010.

Finalmente el error en los balances de materia de carbono e hidrógeno se reportan en la tabla 11. El error se atribuye a dos problemas en la experimentación, el primero la incertidumbre en el manejo de las escalas de los rotámetros para fijar la concentración de los gases alimentados y el segundo por la posible filtración de aire en las líneas del proceso que pudo causar la dilución de los gases, registrando concentraciones erróneas en los analizadores. Además el error en el balance de carbono fue mayor a 850°C lo que puede explicar el resultado de la conversión del OXMN010 donde a 850°C se presentó mejor conversión que a 950°C . Es posible que a 850°C se haya fijado en la escala del rotámetro una mayor concentración del CH_4 alimentado que provocó una mayor conversión del sólido pues como reportan Arango y Vásquez (2016) la conversión del mineral OXMN010 es directamente proporcional a la concentración de CH_4 .

Tabla 11. Desviación en los balances de hidrógeno y carbono en el sistema LFd para el mineral OXMN010.

Muestra	Temperatura (°C)	Error balance de H (%)	Error balance de C (%)
OXMN010	750	1,0	1,7
	850	2,7	5,9
	950	1,3	3,1

4.2 Velocidad de atrición y vida media

La velocidad de atrición con respecto al tiempo se calculó mediante la ecuación 5 retirando los filtros a la salida del LFd cada 6 ciclos de reacción y pesando las partículas finas retenidas, los resultados se muestran en las figuras 18 y 19.

$$A = \frac{m_f}{m_t \cdot \Delta t} * 100\% \quad (5)$$

Posteriormente usando la velocidad de atrición obtenida en el último ciclo de reacción se calculó la vida media de las partículas con la ecuación 6, los resultados se muestran en la tabla 12.

$$Vida\ media = \frac{100}{A} \quad (6)$$

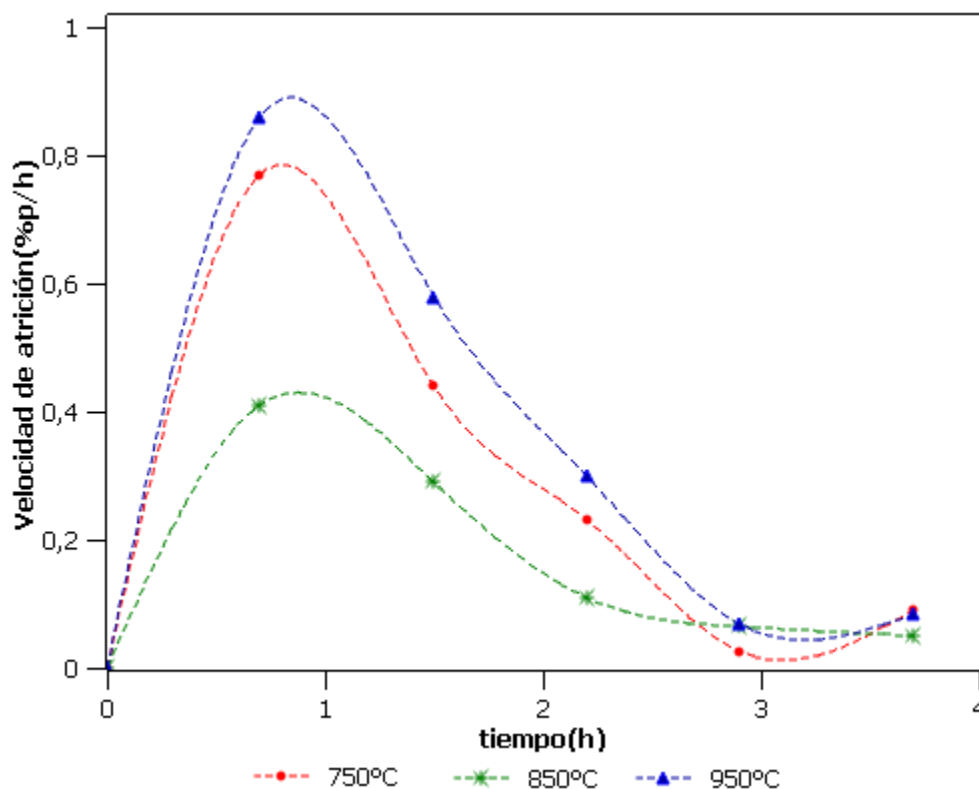


Figura 18. Efecto de la temperatura de operación sobre la velocidad de atrición con respecto al tiempo del mineral FEMA011 durante 3,7 h de operación (30 ciclos) con CH₄ (20%vol).

La velocidad de atrición presentó un comportamiento similar a las tres temperaturas, inicialmente se incrementó hasta alcanzar un valor máximo de atrición en el ciclo 6 (0,7 h) y luego disminuyó hasta llegar a un valor mínimo en el ciclo 24 (2,9 h) que se mantuvo aproximadamente constante hasta el final de los ciclos. A 750 °C el valor máximo de atrición fue 0,77 %p/h y al final se tuvo un valor de atrición de 0,09 %p/h. A 850 °C el valor máximo de atrición fue 0,41 %p/h y al final de la operación 0,05 %p/h. A 950°C el valor máximo de atrición fue 0,86 %p/h y al final de los ciclos 0,08 %p/h. La mayor velocidad de atrición se presentó al inicio de la operación para las tres temperaturas porque durante los primeros 6 ciclos se liberaron las partículas finas que se formaron en el tamizado de las muestras. Después de 6 ciclos de reacción la velocidad de atrición disminuyó para las tres temperaturas y se mantuvo aproximadamente constante hasta el final porque a medida que los ciclos avanzaron la muestra fue quedando libre de finos. Con el valor de atrición final se determinó

la vida media de las partículas y como se observa en la tabla 12 la vida media más alta se obtuvo a 850°C con 2000 h.

Entre los estudios de atrición para minerales de Fe, Pans et al. (2015) realizaron experimentos en un lecho continuo con un mineral de Fe a 880°C reportando una velocidad baja de atrición de 0.05 %p/h en 20 horas y una vida media de 2000 h que concuerda con la velocidad de atrición y la vida media obtenidas a 850°C en el presente estudio. Rydén et al (2014) en su estudio de la ilmenita ($\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$) como TSO en un aparato cilíndrico, que simula la fluidización de un reactor CLC, reportó una velocidad de atrición de 0.05 %p/h y vida media de 2000 h a 950°C, valores en el mismo orden de magnitud que los obtenidos en el presente estudio a 950°C.

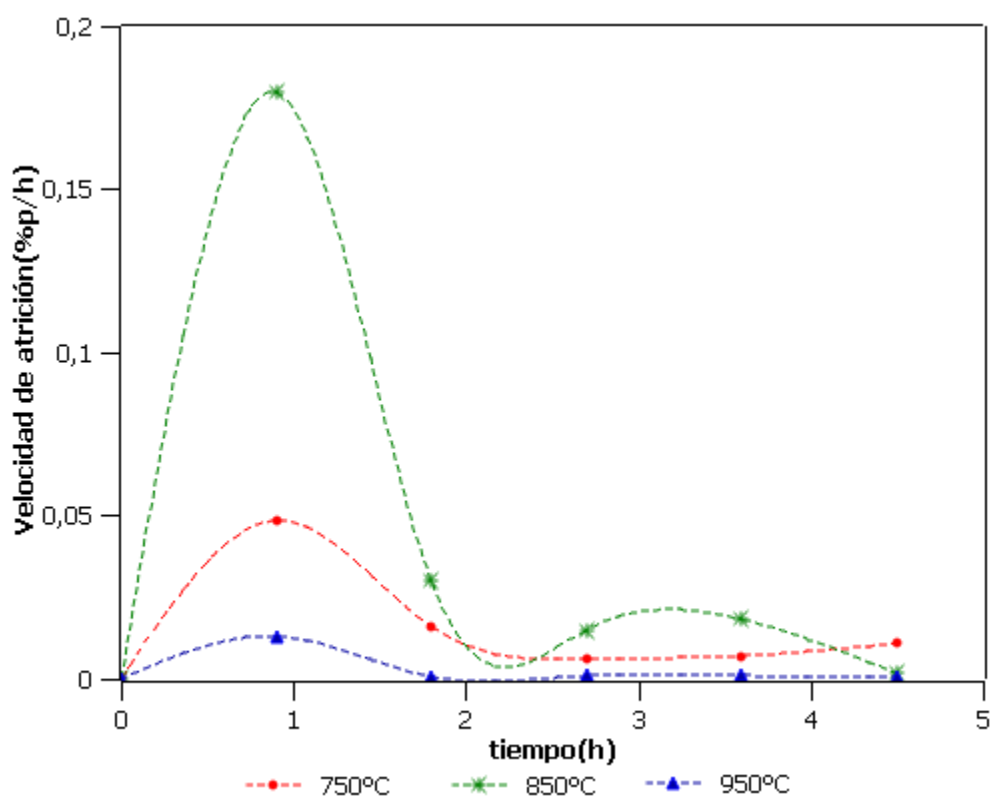


Figura 19. Efecto de la temperatura de operación sobre la velocidad de atrición con respecto al tiempo del mineral OXMN010 durante 4,5 h de operación (30 ciclos) con CH_4 (20%).

A 750 °C la velocidad de atrición se incrementó hasta alcanzar un valor máximo de 0,05%p/h en el ciclo 6 (0,9 h) y disminuyó hasta estabilizarse en el ciclo 12 (1,8 h) con un valor de 0,02 %p/h que se mantuvo hasta el final de los ciclos. A 850 °C se presentó el comportamiento más oscilante, la velocidad de atrición aumentó hasta el ciclo 6 con un valor máximo de 0,18 %p/h, que luego disminuyó hasta el ciclo 18 hasta un valor de 1E-3 %p/h, posteriormente se incrementó hasta el ciclo 24 con un valor de 0,02 %p/h y nuevamente disminuyó hasta el ciclo 30 con un valor final de 2E-3 %p/h. A 950°C la velocidad de atrición no varió significativamente, en el ciclo 6 se alcanzó un valor máximo de 0,01 y disminuyó hasta el ciclo 30 con un valor final de 7E-3 %p/h. La velocidad de atrición mas alta se alcanzó durante los 6 primeros ciclos y a la temperatura de 850°C. La liberación de las partículas finas que se formaron en el tamizado de las muestras provocó este comportamiento inicial, después de 6 ciclos de reacción la velocidad de atrición disminuyó para las tres temperaturas y se mantuvo aproximadamente constante hasta el final de los ciclos, ya que a medida que la operación avanzó la muestra fue quedando libre de finos. Con el valor de atrición final se determinó la vida media de las partículas y como se observa en la tabla 12 la vida media más alta se obtuvo a 850°C con 50000 h.

El OXMN010 presentó menor velocidad de atrición y mayor vida media con respecto a las siguientes investigaciones: Rydén et al. (2014) reportó una velocidad de atrición de 0.5 %p/h a 850 °C. Sundqvist et al. (2015) obtuvo una velocidad de atrición entre 2.2 y 8.2 %p/h con diferentes minerales de Mn a 950°C. Mei et al. (2015) reportó velocidad de atrición de 0,05%p/h y vida media de 1600 horas, 0,73 %p/h y 660 horas para dos minerales a base de Mn a 950°C.

Tabla 12. Vida media de las partículas de los minerales FEMA011 y OXMN010 para las temperaturas de operación en LFD usando CH₄ (20%) como combustible.

Temperatura de operación (°C)	Vida media de las partículas (h)	
	FEMA011	OXMN010
750	1110	5000
850	2000	50000
950	1250	14290

Los valores de atrición y la vida media obtenidos para los dos minerales fueron satisfactorios, no se presentó una evidente partición de las partículas y esto se pudo comprobar con las micrografías SEM en las tablas 18 y 19 donde se observa que las partículas conservaron aproximadamente la misma forma.

4.3 Aglomeración

La variación en la caída de presión del Lfd indica si ocurrió aglomeración de las partículas de mineral. Se observó que para la FEMA011 y OXMN010 la caída de presión se mantuvo aproximadamente constante en el Lfd durante los 30 ciclos de reacción para cada temperatura de operación, por lo tanto según este criterio no ocurrió aglomeración en ninguno de los experimentos. En la tabla 13 se presenta a modo de muestra la caída de presión promedio en los experimentos.

Tabla 13. Caída de presión promedio en Lfd durante 30 ciclos de reacción para cada mineral y temperatura de operación.

Temperatura de operación(°C)	Caída de presión promedio en Lfd (cm H₂O)	
	FEMA011	OXMN010
750	13,2	7,4
850	16,5	4,8
950	17,4	9,7

El estado de los minerales al final de los ciclos permitió corroborar el resultado anterior. Al retirar las muestras del Lfd se observó que las partículas conservaron la misma forma, sin mostrar signos de aglomeración, esto también se pudo verificar con las micrografías SEM en las tablas 18 y 19, donde las partículas no presentaron un aumento de tamaño significativo con respecto a las muestras iniciales, es decir permanecieron separadas sin formación de puentes entre ellas incluso a la temperatura más alta de operación.

4.4 Caracterización de los minerales

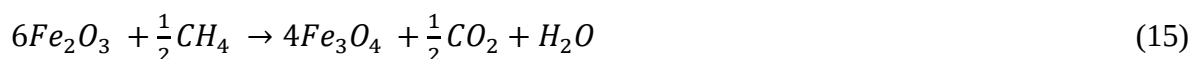
Los materiales de estudio se caracterizaron mediante técnicas DRX, FRX, SEM y BET antes y después de ser sometidos a los ciclos de reacción para analizar los cambios en la morfología y la composición. Cabe mencionar que las muestras finales fueron tamizadas antes de realizar los análisis obteniendo el mismo tamaño inicial de 100-300 μm .

4.4.1. Análisis por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX)

El análisis DRX detectó la estructura cristalina de los minerales de forma semicuantitativa, los resultados se muestran en las tablas 14 y 16. Los resultados del análisis FRX registrados en las tablas 15 y 17 muestran la composición elemental de los minerales.

Tabla 14. Fases cristalinas detectadas mediante análisis DRX en las muestras fresca, reducidas y oxidadas de FEMA011 a las temperaturas de operación.

Muestra	Fases cristalinas presentes (%)	
	Hematita (Fe_2O_3)	Magnetita (Fe_3O_4)
FEMA011 fresca	94,1	0
FEMA011-750 Reducida	45,01	54,99
FEMA011-750 Oxidada	49,95	50,05
FEMA011-850 Reducida	53,04	56,96
FEMA011-850 Oxidada	65,36	34,64
FEMA011-950 Reducida	87,66	12,34
FEMA011-950 Oxidada	87,39	12,61



Las ecuaciones 15 y 16 son las reacciones de reducción y oxidación de la FEMA011. En la tabla 14 se observa que la muestra fresca estaba compuesta inicialmente por hematita (Fe_2O_3). La reducción de la hematita conlleva a la formación de magnetita (Fe_3O_4) según la ecuación 15 y efectivamente esta última fase apareció en las muestras reducidas a las tres temperaturas. Posteriormente cuando la magnetita se oxida mediante la ecuación 16 produce nuevamente hematita y efectivamente se observó la presencia de hematita en las muestras

oxidadas a las tres temperaturas. La presencia de hematita en las muestras reducidas indicó que esta no se redujo por completo, asimismo la presencia de magnetita en las muestras oxidadas mostró que sólo parte de la magnetita se regeneró.

Por lo tanto la FEMA011 se comportó de acuerdo a las reacciones de reducción y oxidación propuestas en los ciclos de reacción. También se dedujo que al haber presencia de hematita en las muestras reducidas y magnetita en las muestra oxidadas, el mineral no entregó toda su capacidad de oxígeno porque requiere un mayor tiempo de reducción, pero al aumentar dicho tiempo se detecta la presencia de formas más reducidas como FeO o Fe, que son indeseables para el proceso pues conllevan a la aglomeración de las partículas (Cuadrat, 2012).

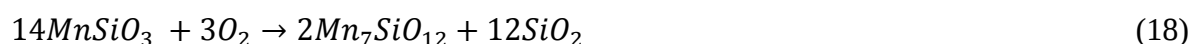
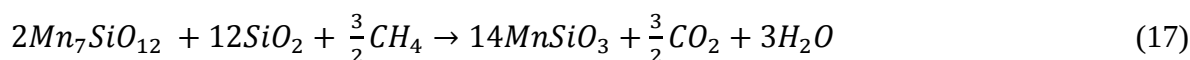
Tabla 15. Composición elemental mediante análisis FRX para el mineral FEMA011.

Muestras	Composición elemental (%)						
	Fe	O	Si	Al	Ca	Cr	LOI
FEMA011 fresca	65,91	30,98	1,58	0,40	0,81	0,02	0,00
FEMA011-750 Reducida	66,01	30,58	1,19	0,53	0,73	0,01	0,00
FEMA011-750 Oxidada	66,24	30,54	1,13	0,51	0,53	0,10	0,00
FEMA011-850 Reducida	65,92	30,61	1,22	0,54	0,66	0,11	0,00
FEMA011-850 Oxidada	65,97	30,56	1,22	0,54	0,57	0,10	0,00
FEMA011-950 Reducida	66,40	30,62	1,13	0,51	0,54	0,11	0,00
FEMA011-950 Oxidada	66,16	30,56	1,15	0,51	0,55	0,11	0,01

De la tabla 15 se tiene que Fe y O se encuentran en mayor proporción en las muestras fresca, reducidas y oxidadas a las tres temperaturas, que concuerda con la composición de las fases cristalinas hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4) obtenidas en los análisis DRX. Los elementos Si, Al, Ca y Cr son parte de compuestos que no fueron detectados en el análisis DRX porque se encuentran en menor proporción y no se observó la presencia de inquemados (LOI) en las muestras.

Tabla 16. Fases cristalinas detectadas mediante análisis DRX en las muestras fresca, reducidas y oxidadas de OXMN010 a las temperaturas de operación.

Muestras	Fases cristalinas presentes (%)				
	Rodonita (MnSiO ₃)	Tridimita (SiO ₂)	Braunita (Mn ₇ SiO ₁₂)	Cuarzo (SiO ₂)	Wustita (FeO)
OXMN010 fresca	27,52	23,43	10,58	37,27	1,64
OXMN010-750 Reducida	45,36	6,43	9,40	36,01	2,80
OXMN010-750 Oxidada	61,11	7,61	0	29,45	1,83
OXMN010-850 Reducida	48,1	7,85	7,54	36,00	0
OXMN010-850 Oxidada	45,96	9,63	9,50	39,41	0
OXMN010-950 Reducida	32,51	6,32	19,22	40,57	1,37
OXMN010-950 Oxidada	61,93	6,39	0	31,67	0



Las ecuaciones 16 y 17 son las reacciones de reducción y oxidación del OXMN010. La reducción de braunita (Mn₇SiO₁₂) lleva a la formación de rodonita (MnSiO₃) según la ecuación 17 y efectivamente esta última fase se presentó en las muestras reducidas a las temperaturas de operación. Cuando se lleva a cabo la oxidación mediante la ecuación 18 se espera la conversión de rodonita a braunita y esta última fase apareció sólo en la muestra oxidada a 850°C.

El mineral OXMN010 siguió la reacción de reducción a las tres temperaturas, pero sólo siguió la reacción de oxidación a 850°C. En las muestras oxidadas a 750 y 950°C no hubo presencia de braunita, lo que evidencia que el mineral no se regeneró hasta esa fase sino hasta una menos oxidada como producto de reacciones paralelas y dicho compuesto no se detectó en el análisis DRX. En ese sentido es razonable que a 750 y 950 °C se presentara conversión de reducción del sólido mas bajas porque a estas condiciones el OXMN010 no se regeneró completamente y a 850°C si lo hizo.

Tabla 17. Composición elemental mediante análisis FRX para el mineral OXMN010.

Muestras	Composición elemental (%)						
	Mn	Si	O	Fe	Al	Ca	LOI
OXMN010 fresca	34,48	16,55	32,30	3,15	1,24	1,39	9,90
OXMN010-CH4-750 Reducida	37,24	18,50	24,23	3,37	1,18	1,66	0,97
OXMN010-CH4-750 Oxidada	36,85	18,71	24,60	3,39	1,20	1,89	0,65
OXMN010-CH4-850 Reducida	37,23	18,68	24,65	3,53	1,20	1,95	0,09
OXMN010-CH4-850 Oxidada	37,47	18,56	24,41	3,48	1,22	1,72	0,43
OXMN010-CH4-950 Reducida	37,56	18,82	24,66	3,34	1,17	1,85	0,04
OXMN010-CH4-950 Oxidada	36,79	18,61	24,66	3,42	1,19	2,34	0,34

Los elementos Mn, Si, Fe y O están presentes en mayor proporción en las muestras fresca y usadas y efectivamente dichos elementos están presentes en los compuestos reportados en los análisis DRX: Rodonita (MnSiO_3), Tridimita (SiO_2), Braunita ($\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$), Cuarzo (SiO_2) y Wustita (FeO). Los elementos Al y Ca están en menor proporción y son parte de compuestos que no fueron detectados en el análisis DRX. En la muestra fresca se detectó 9,9% de inquemados (LOI) que significa carbono adicional que se convirtió a CO_2 durante la reducción, esto explica por qué se obtuvo una mayor conversión del TSO en el ciclo I en comparación con los ciclos 15 y 30 (figura 11).

4.4.2. Microscopía electrónica de barrido SEM

El análisis SEM muestra la forma y estructura externa de las partículas. En las tablas 18 y 19 se observan las micrografías SEM a diferentes magnificaciones para las muestras frescas y reducidas de FEMA011 y OXMN010 a las temperaturas de operación.

Las micrografías SEM para la FEMA011 a 50 magnificaciones revelan que la muestra fresca presentó formas irregulares, las muestras finales no mostraron una variación de tamaño o forma importante con respecto a las frescas, no se evidenció una disminución o aumento de tamaño significativo que confirmara la presencia de finos o aglomeración. A 3000 magnificaciones se observó que las muestras finales sufrieron desgaste con respecto a la muestra fresca, con presencia de grietas y pequeños granos sobre la superficie de las partículas, características que fueron más evidentes conforme se incrementó la temperatura, es decir que a 950°C se presentó el mayor deterioro de las partículas.

Tabla 18. Micrografías SEM para las muestras frescas y reducidas (20% de CH₄) del mineral FEMA011 a las temperaturas de operación, 50 magnificaciones (izquierda) y 3000 magnificaciones (derecha).

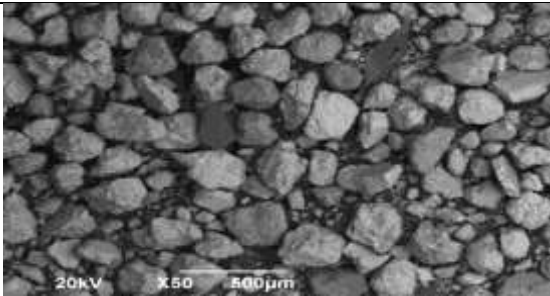
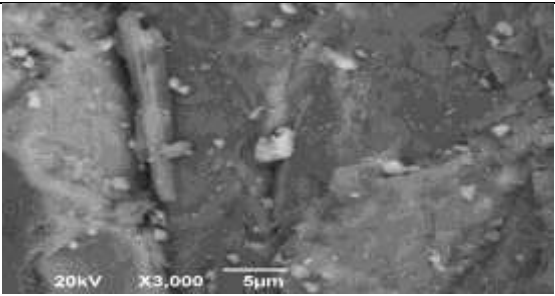
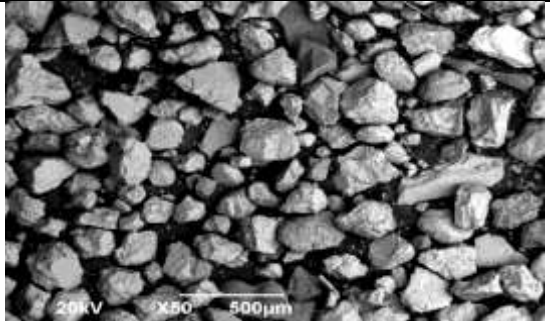
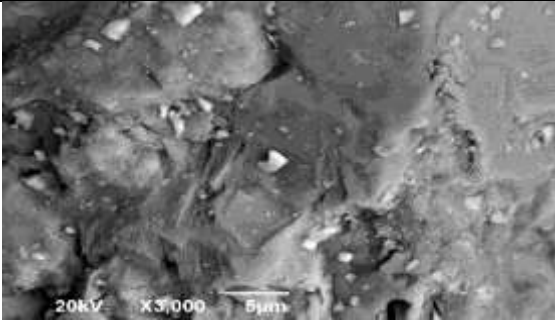
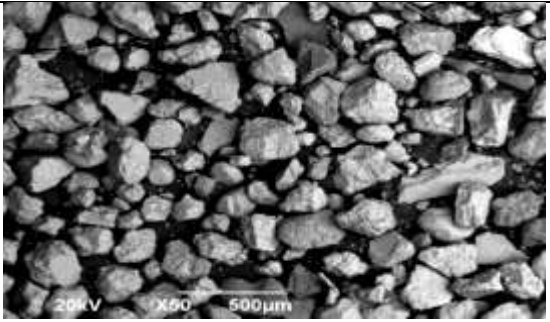
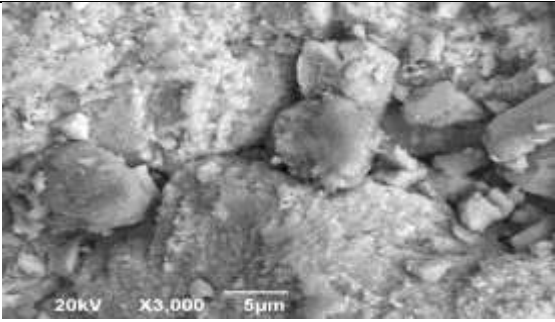
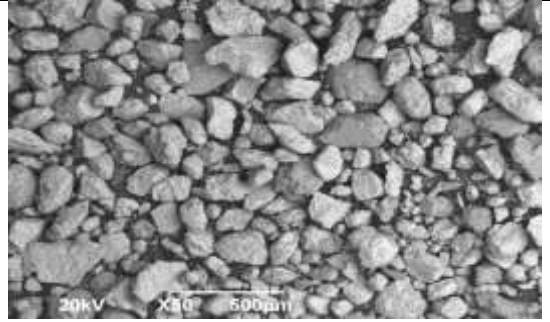
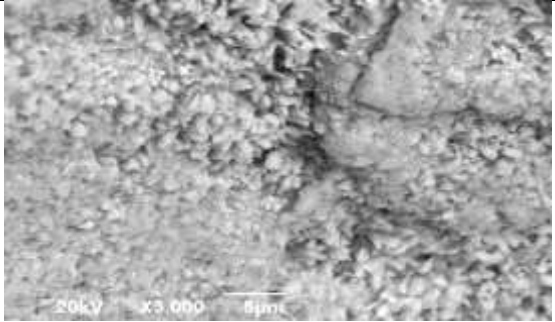
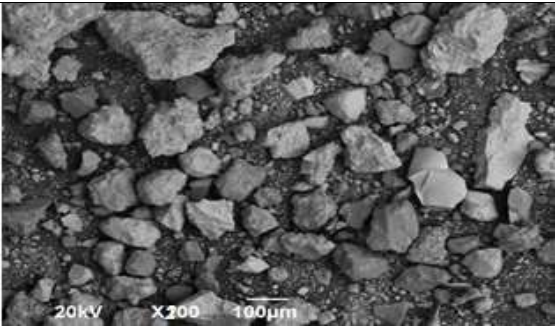
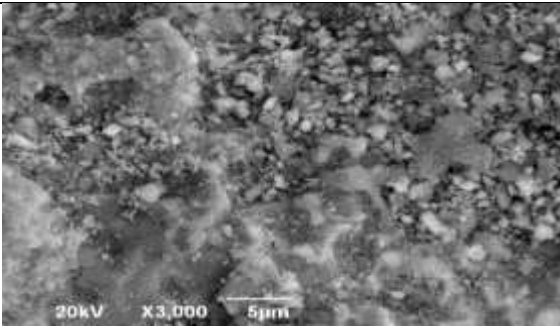
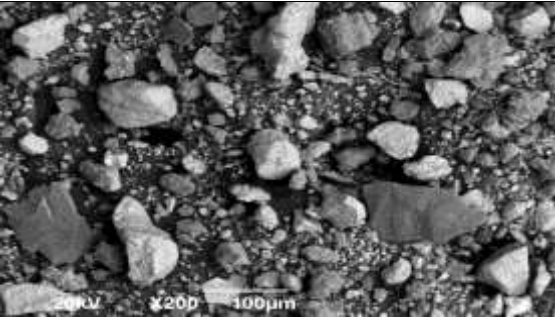
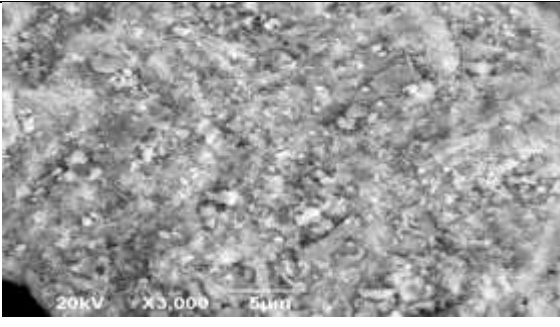
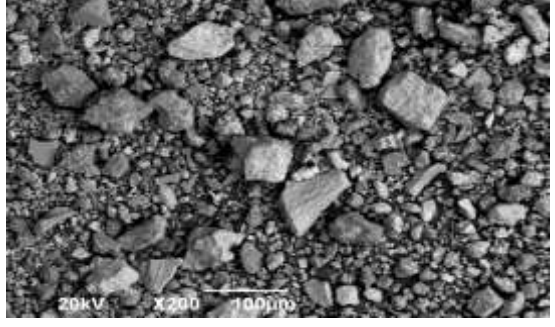
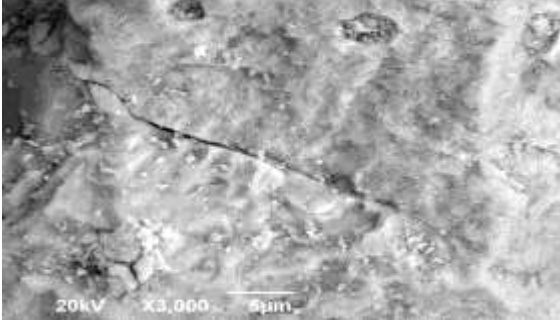
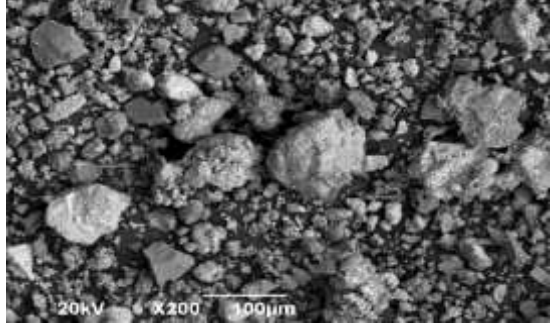
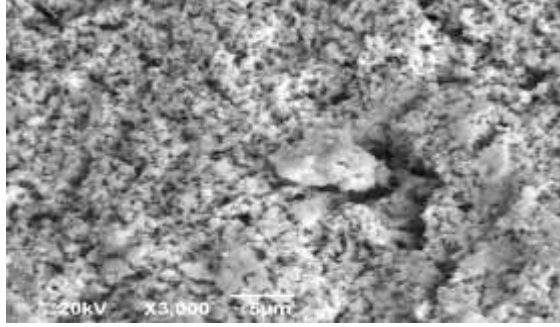
FEMA011 muestra fresca	
	
FEMA011 reducida 750°C	
	
FEMA011 reducida 850°C	
	
FEMA011 reducida 950°C	
	

Tabla 19. Micrografías SEM para las muestras frescas y reducidas (20% de CH₄) del mineral OXMN010 a las temperaturas de operación, 200 magnificaciones (izquierda) y 3000 magnificaciones (derecha).

OXMN010 muestra fresca	
	
OXMN010 reducida 750°C	
	
OXMN010 reducida 850° C	
	
OXMN010 reducida 950° C	
	

Las micrografías SEM para el OXMN010 a 200 magnificaciones revelan que la muestra fresca presentó formas irregulares y presencia de finos. Las muestras operadas a 750°C y 850°C presentaron disminución de tamaño con una cantidad significativa de finos. La muestra a 950°C presentó un leve aumento de tamaño en comparación con la muestra fresca, lo que evidencia la unión de partículas o aglomeración, que afectó la reactividad del mineral a esa temperatura.

Las microfotografías a 3000 magnificaciones muestran la presencia de grietas y pequeños granos sobre la superficie de las muestras finales a las tres temperaturas. La influencia de la temperatura tuvo relación directa en el desgaste de las partículas, observando el mayor deterioro a 950°C.

4.4.3. Área superficial mediante análisis BET

El análisis BET arrojó el área superficial de los minerales antes y después de su uso, en la tabla 20 se muestran los resultados.

Tabla 20. Área superficial para las muestras frescas y reducidas de los minerales FEMA011 y OXMN010 a las temperaturas de operación.

Muestra	Área superficial(m ² /g)
FEMA011 fresca	1,08
FEMA011 reducida 750°C	0,37
FEMA011 reducida 850°C	0,05
FEMA011 reducida 950°C	0,01
OXMN010 fresca	26,87
OXMN010 reducida 750°C	4,43
OXMN010 reducida 850°C	3,31
OXMN010 reducida 950°C	1,26

El área superficial BET en la FEMA011 pasó de 1,08 m²/g en la muestra fresca a menos de 0,37 m²/g en las partículas usadas. Asimismo el área superficial inicial del OXMN010 fue 26,87 m²/g y se redujo a menos de 4,43% para las partículas usadas. Los dos minerales

presentaron la mayor disminución del área superficial a la mayor temperatura. Sin embargo dicha disminución no influyó en los resultados de reactividad de los minerales porque la conversión no varió significativamente a lo largo de los ciclos, como se observa en la figura 11. Por lo tanto el área superficial no fue un parámetro determinante en el proceso

CONCLUSIONES

- Se estudió el comportamiento de los minerales FEMA011 y OXMN010 en combustión con metano en LFD, el OXMN010 tuvo el mejor comportamiento a 850°C y la FEMA011 a 950°C, sin embargo sólo el OXMN010 puede considerarse un TSO viable en la tecnología CLC.
- Se encontró que el efecto del número de ciclos no tuvo incidencia significativa en la distribución de productos gaseosos, es decir que los minerales FEMA011 y OXMN010 conservaron la misma capacidad para reaccionar durante los 30 ciclos de reacción.
- Se analizó la distribución de productos gaseosos de la FEMA011 y el OXMN010 durante 100 s de reducción tomando el ciclo 15 como referencia y se obtuvo los siguientes resultados: El aumento de la temperatura conlleva a un incremento en la obtención del producto clave CO₂, excepto en el OXMN010 donde la mayor producción ocurrió a 850°C. Se presentó combustión incompleta desde el primer instante de reducción para los dos minerales pues estos no alcanzaron a aportar la cantidad suficiente de oxígeno, con eficacias de combustión entre 22 y 81% para la FEMA011 y 32 y 72% para el OXMN010. La FEMA011 presentó concentraciones de CO y H₂ a las tres temperaturas y el OXMN010 sólo a 950°C.
- Se encontró que la deposición de carbono durante la oxidación fue baja para los minerales, la FEMA011 presentó concentraciones de CO₂ inferiores al 1,2% y el OXMN010 inferiores al 1,0%. Sin embargo para la FEMA011 a las tres temperaturas y el OXMN010 a 950°C la deposición de carbono pudo afectar la reactividad de los minerales.
- Se evaluó el efecto de la temperatura sobre la conversión de los minerales durante la reducción observando que la conversión es directamente proporcional a la temperatura, excepto en el OXMN010 donde se obtuvo mayor conversión a 850°C.

El OXMN010 presentó conversiones entre 14 y 28% mayores que las obtenidas para la FEMA011 entre 5 y 16%.

- Se determinaron las propiedades de velocidad de atrición, vida media y aglomeración de ambos minerales a las temperaturas de operación, obteniendo velocidades de atrición entre 0,05 y 0,09 %p/h y vida media entre 1110 y 2000 h para la FEMA011 y entre 1E-3 y 0,02 %p/h de velocidad de atrición y 5000 y 50000 h de vida media para el OXMN010. No se presentaron problemas de aglomeración para ninguno de los minerales excepto en el OXMN010 a 950°C.
- Se analizó la composición y estructura de los minerales FEMA011 y OXMN010 antes y después de su uso mediante análisis DRX, SEM y BET. Las micrografías SEM evidenciaron el desgaste de las partículas, observando el mayor desgaste a 950°C para los dos minerales. Las fases cristalinas detectadas en las muestras reducidas y oxidadas mediante análisis DRX demostraron que tanto la FEMA011 como el OXMN010 siguieron las reacciones de reducción y oxidación propuestas. El área superficial BET disminuyó conforme se incrementó la temperatura para los dos minerales, sin embargo dicha disminución no afectó la reactividad de los minerales, concluyendo que no fue un parámetro determinante en el proceso.

5. RECOMENDACIONES

- Ya que el OXMN010 presentó la mayor conversión a la temperatura intermedia de 850°C y la tendencia es que a la mayor temperatura se obtiene la mayor conversión del TSO, se recomienda replicar los experimentos multiciclo a 950°C con este mineral para verificar el comportamiento particular que se obtuvo en el presente estudio.
- Debido a que las conversiones para los dos minerales fueron bajas especialmente para la FEMA011 se recomienda variar la concentración de CH₄ con valores mayores al 20% , ya que el incremento en la concentración de CH₄ genera una mayor conversión de los minerales FEMA011 y OXMN010 (Arango y Vásquez, 2016).
- Se sugiere realizar experimentos multiciclo en LFd con los minerales OXMN010 y FEMA011 usando gas de síntesis (H₂ y CO) como combustible con el que se esperaría mejores resultados porque el uso del CH₄ provoca condiciones adversas de reducción.
- Debido a que el comportamiento de la FEMA011 en LFd no fue satisfactorio se recomienda llevar a cabo la impregnación del mineral FEMA011 para mejorar su comportamiento en cuanto a conversión, y atrición. También se recomienda evaluarlo en la gasificación de combustibles sólidos porque de acuerdo a Velasco et al. (2017) la FEMA011 es viable en este proceso.
- Es recomendable realizar experimentos multiciclo con CH₄ en una unidad en continuo con el mineral OXMN010 ya que obtuvo un comportamiento aceptable en LFd y puede considerarse un TSO viable en CLC.

REFERENCIAS

- Abad, A., Adánez, J., García, F., de Diego, L., Gayán, P., & Celaya, J. (2007). Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 533–549. doi:10.1016/j.ces.2006.09.019
- Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., & Johansson, M. (2007). The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor. *Fuel*, 1021–1035. doi:10.1016/j.fuel.2006.09.021
- Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., & Rydén, M. (2006). Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier. *Fuel*, 1174–1185. doi:10.1016/j.fuel.2005.11.014
- Ábrego, P. (2000). Rocas y minerales industriales de iberoamérica. Madrid: Instituto Tecnológico Geominero de España.
- Adánez, J., Abad, A., García, F., Gayán, P., & de Diego, L. (2012). Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 218–220. doi:10.1016/j.pecs.2011.09.001
- Adánez, J., García-Labiano, F., Abad, A., de Diego, L., Gayán, P., & Dueso, C. (2009). NiO-based oxygen carriers impregnated on Al₂O₃-based materials for chemical-looping combustion. Eide LI, editor. Carbon dioxide capture for storage in deep geological formationse results from the CO₂ capture project, vol. 3.
- Adánez, J., Gayán, P., Celaya, J., de Diego, L., García, F., & Abad, A. (2006). Chemical-looping combustion in a 10kW prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: Effect of operating conditions on methane combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 6075–6080. doi:10.1021/ie060364l
- Arango, E., & Vásquez, F. (2016). Determinación de los parámetros cinéticos para combustión usando minerales del suroccidente colombiano como transportadores sólidos de oxígeno (Tesis de pregrado) . Universidad del Valle, Cali, Colombia.
- Arjmand, M., Leion, H., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2014). Investigation of different manganese ores as oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC) for solid fuels. *Applied Energy*, 1883–1894. doi:10.1016/j.apenergy.2013.06.015
- Celaya, J. (2007). Combustión de ch₄ en lecho fluidizado con separación inherente de CO₂ por medio de transportadores sólidos de oxígeno de base cobre.
- Cho, P., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2005). Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Industrial Engineering Chemical Research*, 668–676. doi:10.1021/ie049420d

- Cho, P., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2006). Defluidization Conditions for a Fluidized Bed of Iron Oxide-, Nickel Oxide-, and Manganese Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 968-977. doi:10.1021/ie050484d
- Cuadrat, A., Abad, A., Adánez, J., de Diego, L., & García, F. G. (2012). Behaviour of ilmenite as oxygen carrier in chemical looping combustion. *Fuel Processing Technology*, 101-112. doi:10.1016/j.fuproc.2011.10.020
- Dueso, A. (2010). Combustión de gases con separación inherente de CO₂ mediante transportadores de oxígeno basados en NiO (Tesis doctoral). Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.
- Earth System Research Laboratory. (5 de Mayo de 2016). National Oceanic & Atmospheric Administration. Recuperado el 16 de Mayo de 2016, de National Oceanic & Atmospheric Administration: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>
- Forero, C. (2011). Combustión de gas con captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno basados en CuO (Tesis doctoral). Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.
- Forero, C., Gayán, P., García-Labianob, F., de Diego, L., Abad, A., & Adánez, J. (2010). High temperature behaviour of a CuO/ γ -Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 659-667. doi:doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.03.005
- Fossdal, A., Bakken, E., Oye, B., Schoning, C., Kaus, I., Mokkelbost, T., & Larring, Y. (2011). Study of inexpensive oxygen carriers for chemical looping combustion. *Study of inexpensive oxygen carriers for chemical looping combustion*, 483-488. doi:doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.08.001
- Galinsky, N., Shafieifarhood, A., Chen, Y., Neal, L., & Li, F. (2015). Effect of support on redox stability of iron oxide for chemical looping conversion of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 371-379. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.023
- Gayán, P., Forero, C., Abad, A., de Diego, L., García-Labiano, F., & Adánez, J. (2011). Effect of Support on the Behavior of Cu-Based Oxygen Carriers during Long-Term CLC Operation at Temperatures above 1073 K. *Energy & Fuels*, 1316-1326. doi:10.1021/ef101583w
- González, D., & Parra, T. (2015). Análisis de la reactividad de materiales basados en Cromita, óxidos de Hierro y óxidos de Manganese como posibles transportadores de oxígeno (Tesis de pregrado). Universidad del Valle, Cali, Colombia.
- Haider, S., Azimi, G., Duan, L., Anthony, E., Patchigolla, K., Oakey, J., . . . Lyngfelt, A. (2016). Enhancing properties of iron and manganese ores as oxygen carriers for chemical looping processes by dry impregnation. *Applied Energy*, 41-50. doi:10.1016/j.apenergy.2015.10.142

- Herrera, G. (2015). Caracterización de materiales sólidos como posibles transportadores de oxígeno para un sistema de combustión avanzada (Tesis de pregrado). Universidad del Valle, Cali, Colombia.
- International Energy Agency (IEA). (2014). CO2 Emissions from fuel combustion Highlights. Obtenido de International Energy Agency: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/co2-emissions-from-fuel-combustion-highlights-2014.html>
- (IPCC), I. P. (2005). Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Obtenido de Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): https://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml
- Ishida, M., & Jin, H. (1994). A new advanced power-generation system using chemical looping. *Energy*, 415-222. doi:10.1016/0360-5442(94)90120-1
- Ishida, M., Zheng, D., & Akehata, T. (1987). Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis. *Energy*, 147-154. doi:10.1016/0360-5442(87)90119-8
- Jerndal, H., Leion, H., Axelsson, L., Ekvall, T., Hedberg, M., Johansson, K., Lyngfelt, A. (2011). Using low-cost Iron-based materials as oxygen carriers for chemical looping combustion. *Oil and Gas Science and Technology*, 235-248. doi:10.2516/ogst/2010030
- Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A., & Thunman, H. (2006). Combustion of Syngas and Natural Gas in a 300W Chemical-Looping Combustor. *Chemical Engineering Research and Design*, 819-827. doi:10.1205/cherd05024
- Johansson, M., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2006). Investigation of Mn₃O₄ With Stabilized ZrO₂ for Chemical-Looping Combustion. *Chemical Engineering Research and Design*, 807-818. doi:10.1205/cherd.05206
- Kunii, D., & Levenspiel, O. (1991). *Fluidization Engineering* (2 ed.). Editorial Howard Brenner.
- Larring, Y., Pishahang, M., Sunding, M., & Tsakalakis, K. (2015). Fe-Mn based minerals with remarkable redox characteristics for chemical looping combustion. *Fuel*, 169-178. doi:10.1016/j.fuel.2015.06.083
- Leion, H., Mattisson, T. & Lyngfelt, A. (2009). Use of ores and industrial products as oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Energy and Fuel*, 2307-2315. doi:10.1021/ef8008629
- Levenspiel, O. (2012). *Ingeniería de Las Reacciones Químicas*. Editorial Limusa S.A.
- Lewis, W., & Gillilan, E. (1954). Estados Unidos Patente n° 2665971.

- Linderholm, C., Abad, A., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2008). A. 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen-carrier. *Int J Greenhouse Gas Control*, 520-530. doi:10.1016/j.ijggc.2008.02.006
- Lyngfelt, A., Kronberger, J., Adánez, J., Morin, J.-X., & Hurst, P. (2004). Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor. 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Vancouver. Obtenido de http://www.entek.chalmers.se/~anly/co2/116_Nicolas_PhD_kappan.pdf
- Lyngfelt, A., Leckner, A., & Mattisson, T. (2001). A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering*, 3101-3113. doi:10.1016/S0009-2509(01)00007-0
- Mei, D., Mendiara, T., Abad, A., de Diego, L., García, F., Gayán, P., & Adánez, J. (2015). Evaluation of Manganese Minerals for Chemical Looping Combustion. *Energy & Fuels*, 6605-6615. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01293
- Mejía, A., & Jaramillo, C. (2015). Análisis de reactividad de ilmenita y olivino como posibles transportadores sólidos de oxígeno en el proceso Chemical Looping Combustion (CLC). .
- Montenegro, A., & Narváez, A. (2016). Instructivo, Instalación y Operación del Lecho fluidizado discontinuo para la evaluación de transportadores sólidos de oxígeno. Laboratorio de Combustión y combustibles Universidad del Valle.
- Organización Metereológica Mundial. (26 de Mayo de 2014). Organización Metereológica Mundial. Recuperado el 31 de Julio de 2015, de Organización Metereológica Mundial: http://www.wmo.int/pages/mediacentre/press_releases/pr_991_es.html
- Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC). (2014). Climate Change 2014 Synthesis Report. Contribution of Working Groups I,II and III to the fifth Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Ginebra: Team,R.K. Pachari and L.A. Meyer .
- Pans, M., Gayán, P., de Diego, L., García, F., Abad, A., & Adánez, J. (2015). Performance of a low-cost iron ore as an oxygen carrier for Chemical Looping Combustion of gaseous fuels. *Chemical Engineering Research and Design*. doi:10.1016/j.cherd.2014.07.001
- Prieto, I. (2010). Captura y almacenamiento de CO₂ procedente de instalaciones de combustión para la generación de energía eléctrica. doi:10.1016/j.ijggc.2015.10.027
- Ritcher, H., & Knoche, K. (1983). Reversibility of Combustion Processes. Efficiency and Costing, 3-71. doi:10.1021/bk-1983-0235.ch003
- Rydén, M., Leion, H., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2014a). Combined oxides asoxygen-carrier material for chemical-looping with oxygen uncoupling. *Applied Energy*, 1924–1932. doi:10.1016/j.apenergy.2013.06.016

- Rydén, M., Moldenhauer, P., Lindqvist, S., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2014). Measuring attrition resistance of oxygen carrier particles for chemical looping combustion with a customized jet cup. *Powder Technology*, 75-86. doi:10.1016/j.powtec.2014.01.085
- Stobbe, E., de Boer, B., & Geus, J. (1999). The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. *Catalysis Today*. doi:10.1016/S0920-5861(98)00296-X
- Su, M., Zhao, H., Tian, X., Zhang, P., Du, B., & Liu, Z. (2017). Intrinsic Reduction Kinetics Investigation on a Hematite Oxygen Carrier by CO in Chemical Looping Combustion. *Energy Fuels*, 3010–3018. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b02827
- Sundqvist, S., Arjmand, M., Mattisson, T., Rydén, M., & Lyngfelt, A. (2015). Screening of different manganese ores for chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 179-188. doi:10.1016/j.ijggc.2015.10.027
- Sundqvist, S., Khalilian, N., Leion, H., Mattisson, T., & Lyngfelt, A. (2017). Manganese ores as oxygen carriers for chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. doi:10.1016/j.jece.2017.05.007
- Vargas, J., & Vargas, J. (2016). Cinética de combustión de metano usando materiales basados en óxidos de hierro, óxidos de manganeso y cromita como transportadores sólidos de oxígeno (Tesis de pregrado). Universidad del Valle, Cali, Colombia.
- Velasco, F., Forero, C., Adáñez, I., Abad, A., & Adáñez, J. (2017). Assessment of Low-cost Oxygen Carrier in South-western Colombia, and its use in the in-situ Gasification Chemical Looping Combustion Technology. *Fuel*.